Zur Einführung.

Das vorliegende Buch verdankt sein Entstehen der aus praktischer Erfahrung hervorgegangenen Erwägung, daß eine erfolgreiche Beschäftigung mit der Chemie nur dem möglich ist, der über entsprechende theoretische Grundlagen verfügt. Mangelt es auch nicht an — zum Teil vorzüglichen — chemischen Experimentierbüchern, so reihen sie entweder Versuche nur lose aneinander, unter Verzicht auf jede theoretische Erörterung, oder behandeln das Gebiet der anorganischen Chemie nicht lückenlos, indem sie nur ausgewählte Kapitel bringen und so leicht zu bloßen Rezeptsammlungen werden, die dem Anfänger mehr schaden als nutzen. Auch die Überzeugung, daß die wichtigsten modernen Probleme, wie vor allem die Ionen-Theorie und die sich aus ihr ergebenden Folgerungen, ferner Dampfdichte, gewisse elektrochemische Vorgänge (z. B. Lösungsdruck), bis jetzt noch nicht in populärer Form behandelt worden sind, war mitbestimmend für Inhalt und Ausdehnung des Buches, das nicht zu oberflächlichem Pantschen verlocken, sondern eine Anleitung sein soll, aus der die angehenden Chemiker theoretisch und praktisch etwas lernen können.

Um die Darstellung lebendiger zu gestalten, hat der theoretische Teil die Form von Vorträgen, die sämtlich in ähnlicher Fassung vor einem kleinen Auditorium von Freunden und Bekannten gehalten worden sind. Sie sollen den Lesern des Buches als Muster dienen für eine gleichartige Behandlung wissenschaftlicher Stoffe aus dem chemischen oder einem anderen Gebiet. Die etwas breitere Ausführung einzelner Abschnitte erschien geboten, weil, um dem Laien unbedingt verständlich zu werden, keinerlei Vorkenntnisse vorausgesetzt sind, und ganz besonders eingehend sind solche theoretische Fragen behandelt, mit denen Anfänger erfahrungsgemäß sich nicht sehr vertraut zeigen.

So weit es der Raum gestattet, wurden auch verschiedene Spezialgebiete, wie z. B. physiologische Chemie berücksichtigt, so daß das Buch auch für angehende Mediziner und überhaupt für alle diejenigen Wert und Interesse haben dürfte, die sich im Laufe ihres Studiums

oder aus Liebhaberei etwas mit Chemie befassen. Ebenso wurde nach Möglichkeit auf besondere Schwierigkeiten, die der kunftige Chemiker bei seiner Ausbildung in der qualitativen Analyse zu überwinden hat, eingegangen und eine kurze Erörterung der wichtigsten technologischen Fragen angefugt Bei Verbindungen, die zweierlei oder noch mehr Namen haben, sind diese abwechselnd verwandt, damit sich die verschiedenen Benennungen einpragen

Die Versuche, die samtlich erprobt sind, sollen nur nach der im II. Teil gegebenen Anleitung angestellt werden, der eine genaue Anweisung zur Einrichtung eines Laboratoriums sowie eine Beschreibung der gebrauchlichsten Utensilien und ihrer Verwendung vorangeht. Die Beschreibungen der Versuche sind, wo erforderlich, durch kurze erklarende Überleitungen zu einem fortschreitenden, den Vortragen entsprechenden Ganzen verbunden Solche Experimente, deren Ausführung ohne weiteres gegeben ist, wie z B Prufung auf Brennbarkeit oder Schmelzbarkeit, sind meistens nicht besonders erwahnt Bei Praparaten, die auf mehrere Arten dargestellt werden konnen, sind diese samtlich angegeben. Tatsachen, die sich in den Rahmen der Vortrage nicht gut einfugen ließen, gelangten erst im II. Teil zur Erwahnung, der auch die Zusammenstellung der Oxyde und Hydroxyde einzelner Metalle in Tabellenform enthalt. Alle Namen, die im zweiten Teil vorkommen, ohne vorher im ersten erwahnt zu sein, sind durch Sperrdruck kenntlich gemacht. Bei solchen Versuchen, die zu den leicht mißlingenden zahlen, ist auf die haufigsten Fehlerquellen hingewiesen, und bei solchen, die gewisse Gefahren in sich bergen, zu besonderer Vorsicht ermahnt worden

Die verschiedenen Tabellen am Schluß sollen den praktischen Wert des Buches erhöhen, das seinen Zweck erreicht, wenn es ihm gelingt, die Lust an chemischen Arbeiten anzuregen und zu fordern

Frankfurt a M, im September 1911.

Rudolf Ochs.

Inhaltsverzeichnis.

I. Theoretischer Teil.

II. Praktischer Teil.

Erster Vortrag.

Ableitung des Namens Chemie — Unterschied zwischen Physik und Chemie — Haupteigenschaften der Materie — Synthese, Analyse — Sauerstoff

Ich möchte Sie nicht lange mit Untersuchungen darüber langweilen, ob die Wurzel des Wortes Chemie im Griechischen, wo χέω = cheo „ich gieße“ bedeutet, liegt, oder ob es sich von dem ägyptischen Stamm „cham“ oder „chami“ ableitet, der die Bedeutung „schwarz“ hat, so daß danach also Chemie gleichbedeutend mit „Schwarzkunst“ oder auch vielleicht „die Kunst aus dem Land der schwarzen Erde“ wäre. Wir wollen vielmehr sogleich versuchen, uns über die Grundbegriffe dieser Schwarzkunst einige Klarheit zu verschaffen und uns deshalb zunächst einmal fragen: „Was ist denn eigentlich Chemie?“

Sie werden vielleicht versucht sein zu sagen: Chemie ist etwas ganz ähnliches wie Physik, denn beide Wissenschaften beschäftigen sich mit den Eigenschaften der uns umgebenden leblosen Körper. Nun, ganz abgesehen davon, daß sie damit noch keine Antwort auf die Frage gegeben hätten, was denn die Chemie sei, so muß doch auch ein prinzipieller Unterschied zwischen Physik und Chemie bestehen, denn wäre er nicht vorhanden, so würde man die beiden Wissenschaften nicht mit verschiedenen Namen belegt haben. Vielleicht darf ich Ihnen diesen Unterschied durch zwei kleine Versuche klar machen.

Sie sehen hier ein kleines Stückchen Draht. Halte ich es in eine Flamme, so bemerken Sie, daß es hellglühend wird; sobald ich es aber aus der Flamme entferne, haben Sie wieder den vollkommen unveränderten Draht vor sich. Ich nehme nun einen anderen Draht. Sie sehen, er wird auch zunächst glühend, aber eben beginnt er mit einer außerordentlich glänzenden Flamme zu verbrennen, und nun ist der ganze Draht verschwunden. Sie haben zugleich die Entwicklung eines dichten weißen Rauches bemerkt, und wenn Sie sich jetzt die Zange ansehen wollen, mit der ich den Draht gehalten habe, so wird Ihnen ein eigentümlicher weißer Beschlag an dem Instrument auffallen. Der Versuch mit dem ersten Draht war ein physikalischer, der mit dem zweiten ein chemischer. Im ersten Falle habe ich den Versuchskörper dem Einfluß einer Kraft — der Wärme — unterworfen und habe, nach-

dem diese Kraft zu wirken aufgehört hat, den Versuchskörper in völlig unverändertem Zustande wieder vor mir gehabt. Im zweiten Falle waren die Bedingungen, unter denen der Versuch angestellt wurde, dieselben. Aber jetzt hat die Kraft „Wärme“ die Umänderung eines Körpers in einen anderen mit gänzlich neuen Eigenschaften herbeigeführt. Eine derartige Umänderung oder Verwandlung nennen wir eine chemische. Die Veränderungen, denen die Körper durch den Einfluß der Naturkräfte unterliegen, sind also

physikalische, wenn bei ihnen, nachdem die Kraft zu wirken aufgehört hat, der Körper in seiner Zusammensetzung nicht geändert ist,

chemische, wenn durch die Einwirkung der Kraft neue Körper mit neuen Eigenschaften entstanden sind.

Daraus, daß wir immer von „Körpern“ geredet haben, können Sie schon ersehen, daß die Chemie aufs innigste mit der „Materie“ verwachsen ist, und wir wollen deshalb, bevor wir mit der Erörterung der eigentlichen chemischen Probleme beginnen, wenigstens die Haupteigenschaften der „Materie“ feststellen —

Materie nennen wir alles, was einen Raum einnimmt, also alle „Stoffe“, seien sie nun fest, flüssig oder gasförmig. Das wichtigste Gesetz über die Materie sagt aus, daß „alle Materie unzerstörbar ist“ — d. h. mit anderen Worten nichts auf der Welt kann verloren gehen. Aus diesem Gesetz folgt, daß bei der Verbrennung des Stückchens Draht vorhin nichts verschwunden sein kann, sondern daß, wenn wir den Rauch und den weißen Beschlag sorgfältig gesammelt hätten, wir aus ihm genau soviel „Materie“ hätten erhalten müssen, wie wir ursprünglich verbrannten. Unser Gesetz läßt aber auch noch eine weitere wichtige Folgerung zu. Wenn nämlich die Materie unzerstörbar ist, dann kann auch die Gesamtmenge der im ganzen Weltraum verteilten Materie niemals kleiner oder größer werden. „Die Summe aller im Weltraum vorhandenen Materie war, ist und bleibt konstant.“

Aus unserer Definition „Materie ist alles, was einen Raum einnimmt“ ergibt sich ohne weiteres ein zweites wichtiges Gesetz, das heißt „Die Materie ist undurchdringbar.“ Mit anderen Worten in einem Raum, in dem schon Materie — also z. B. Wasser oder Luft — enthalten ist, kann nicht auch noch andere Materie vorhanden sein. Obwohl das eigentlich ganz einleuchtend ist, gibt es doch immer noch Leute, die absolut nicht einsehen können, warum ein leeres, d. h. mit Luft gefülltes Wasserglas tatsächlich nicht leer ist. „Aber in dem Glas ist doch nichts, das ist doch leer“ sagen sie immer. Nein, das Glas ist durchaus nicht leer! Luft nimmt doch auch einen Raum ein, folglich ist es mit Luftmaterie gefüllt, und deshalb wird es uns niemals gelingen, andere Materie, z. B. Wasser, in das Glas zu bringen, wenn wir der Luft nicht Gelegenheit geben, aus ihm zu entweichen. Wenn ich also ein Wasser-

glas nehme und es mit der Mündung zuerst in Wasser eintauche, so kann das Wasser nicht in das Glas gelangen, weil die in ihm enthaltene Luft nicht hinaus kann. Wenn ich aber jetzt in den Boden des Glases ein Loch schlüge, so würde die Luft mit großer Gewalt ausströmen, und das Wasser an ihrer Stelle das Glas anfüllen. Das möchte ich Ihnen durch einen Versuch zeigen.

Ich habe hier einen Trichter (Fig. 1), an dessen Mündung ein Schlauch angeschlossen ist. Dieser Schlauch trägt an seinem anderen Ende eine in ein Stativ geklemmte, zu einer Spitze ausgezogene Glasröhre, vor der ein kleines Gasflämmchen brennt. Ich verschließe nun den Gummischlauch dadurch luftdicht, daß ich ein klammerartiges Instrument, das den Namen „Quetschhahn" führt, daraufsetze. Nun tauche ich

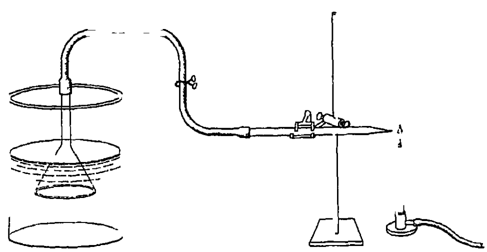


Fig. 1.
Beweis der Undurchdringbarkeit der Materie.

den Trichter in das Wasser ein. Die Luft kann nicht aus ihm entweichen, da der einzige Weg, auf dem sie es konnte, durch den Quetschhahn verschlossen ist. Es kann also auch kein Wasser in den Trichter dringen. Sobald ich aber den Quetschhahn öffne, ist der Weg für die Luft freigegeben. Sie strömt aus der Glasröhre aus, was Sie daran sehen können, daß das kleine Flämmchen ausgeblasen wird, und nun bemerken Sie auch, daß das Wasser an Stelle der ausgetretenen Luft den Trichter anfüllt.

Allgemeiner bekannt als die Eigenschaften, die wir soeben an der Materie festgestellt haben, ist die Tatsache, daß die Materie „Gewicht" hat.

Erklären wir uns zunächst, was „Gewicht" ist. Sie haben alle schon von der Schwerkraft reden hören, jener Kraft, die bewirkt, daß ein in der Luft losgelassener Körper nicht einfach schwebt, sondern zur Erde fällt. Vor genauer Kenntnis der Verhältnisse nahm man an, daß diese Anziehungskraft nur eine Eigenschaft der Erde wäre. Später erkannte man aber, daß überhaupt alle Körper Anziehungskräfte aufeinander ausüben, die im allgemeinen proportional ihrer Größe (Masse) sind. Die Anziehungskraft der Erde erkennen wir nicht nur daran, daß ein freigelassener Körper *fällt*, sondern auch daran, daß er in der Ruhe einen *Druck* auf seine Unterlage ausübt. Lege ich z. B. ein Stück Eisen auf meine Hand, dann fühle ich diesen Druck und empfinde gleichzeitig: „Das Eisen hat *Gewicht*, es ist *schwer*." Wir nennen also zunächst einmal „Gewicht" den Druck, den ein liegender,

oder den Zug, den ein hangender Körper auf den Gegenstand ausübt, auf dem er liegt oder an dem er hängt. Die Größe dieses Druckes (oder Zuges) hängt nun von drei Faktoren ab: erstens von der Größe der Körper, ein Körper, der doppelt so groß ist wie ein anderer von demselben Stoffe, wird auch das doppelte Gewicht haben. Zweitens: von der Art des Stoffes, aus dem die Körper bestehen, eine gewisse Menge Quecksilber wiegt über 13½ mal so viel wie eine gleiche Menge Wasser. Drittens von der Größe der Kraft, mit der die Erde alle Körper anzieht. Der erste Fall ist ohne weiteres einleuchtend, wenn wir uns vorstellen, daß alle Körper zusammengesetzt sind aus kleinsten Teilchen, deren jedes mit genau der gleichen Stärke von der Erde angezogen wird. Diese Stärke, multipliziert mit der Anzahl der vorhandenen Teilchen, ist eben das Gewicht des betreffenden Körpers. Nehmen wir an, ein Körper enthalte m Teilchen und werde mit der Kraft g von der Erde angezogen, dann ist sein Gewicht p

$$p = m\ g.$$

Verdoppeln wir die Masse des Körpers, indem wir eine doppelt so große Menge desselben Stoffes anwenden, dann wirkt die Anziehungskraft g nun auch auf die doppelte Anzahl Teilchen ein, und wir erhalten infolgedessen auch das doppelte Gewicht, denn p ist jetzt

$$p = 2\,m \cdot g.$$

Der zweite Fall, nämlich daß Körper aus verschiedenem Stoff trotz gleichen Volumens (gleicher Masse) verschiedenes Gewicht haben, kann infolge zweier Ursachen zustande kommen. Entweder: die verschiedenen Stoffe enthalten im gleichen Volumen eine verschiedene Anzahl kleinster Teilchen. (Dann mußte also ein gewisses Volumen Quecksilber 13½ mal so viel Teilchen enthalten wie ein gleiches Volumen Wasser.) Oder die kleinsten Teilchen müssen bei verschiedenen Stoffen verschiedenes Gewicht haben. (Diese Annahme wird sich uns später durch das „Atomgewicht" bestätigen.) Bei festen und flüssigen Körpern spielen beide Ursachen mit, während man bei gasförmigen annimmt, daß alle Gase im gleichen Volumen die gleiche Anzahl kleinster Teilchen enthalten, so daß also bei ihnen der Gewichtsunterschied gleicher Mengen verschiedener Gase nur durch die Annahme eines verschiedenen Gewichts der kleinsten Teilchen erklärt werden kann. Die Zahl, die uns angibt, wieviel mal schwerer ein gewisses Volumen eines Körpers ist als ein gleich großes Volumen Wasser, nennt man sein spezifisches Gewicht. Meistens bezieht man die spezifischen Gewichte auf das Volumen eines Kubikzentimeters Wasser, diese Menge bildet, wie wir gleich sehen werden, nicht nur die „Masseneinheit", sondern, unter bestimmten Voraussetzungen, auch die „Gewichtseinheit". Man nennt dann das Gewicht eines Kubikzentimeters Wasser „1 Gramm".

Da uns nun das spezifische Gewicht sagt, um wie viel schwerer ein Kubikzentimeter eines Stoffes ist als ein Kubikzentimeter Wasser (der 1 Gramm wiegt), so gibt uns das spez Gewicht direkt an wieviel Gramm ein Kubikzentimeter des betreffenden Stoffes wiegt

Wie groß die Unterschiede in den spezifischen Gewichten einzelner Stoffe sind, erhellt z B aus folgenden Zahlen

Wasser	1,00
Aluminium	2,58
Eisen	7,88
Blei	11,34
Quecksilber	13,60
Gold	19,32
Platin	21,48

Erwahnt muß noch werden, daß die Kraft („g"), mit der die Erde einen Korper („m") anzieht, nicht an allen Orten die gleiche ist Sie ist z B an den Polen großer als an dem Aquator Daraus folgt, daß, da sich die Masse eines Korpers nicht andert, sein Gewicht sich andern muß Wir definierten Gewicht („p") vorhin durch den Ausdruck

$$p = m \cdot g$$

und es ist ja klar, daß sich p andern muß, sobald g großer oder kleiner wird Auf der Sonne ist g z B $27\frac{1}{2}$ mal so groß wie auf der Erde, d h ein auf die Sonne gebrachtes Gramm-Gewichtsstuck wurde dort $27\frac{1}{2}$ Gramm wiegen Die Veranderungen, die das Gewicht eines Korpers auf der Erde erleidet, konnen meist aus zwei Grunden vernachlassigt werden erstens sind sie so geringfugig, daß sie fur praktische Zwecke ganz bedeutungslos sind, und zweitens handelt es sich ja fast nie darum, das wahre Gewicht eines Korpers zu bestimmen, sondern nur darum, sein Gewicht mit dem bekannter Gewichtseinheiten zu vergleichen Wenn wir z B fur einen Versuch 20 g Marmor abwiegen, dann vergleichen wir das Gewicht des Marmors mit dem des 20 g-Stuckes, das auf der anderen Wagschale liegt Wurden wir nun an einem anderen Ort, also z B auf der Sonne, an der g einen $27\frac{1}{2}$ mal großeren Wert hat als auf der Erde, die Wagung wiederholen, so ware naturlich das absolute Gewicht unseres Marmors $27\frac{1}{2}$ mal großer geworden Aber das Gewicht des 20 g-Stucks auf der anderen Wagschale ware ebenfalls $27\frac{1}{2}$ mal großer geworden, das Verhaltnis ware also ganz das gleiche, und die Wage bliebe auf der Sonne genau so im Gleichgewicht wie auf der Erde

Wir mussen also zwei Gewichtseinheiten unterscheiden die technische und die physikalische Die technische vernachlassigt den Einfluß der Schwerkraft und setzt einfach Gewichtseinheit gleich Masseneinheit, $p = m$ Um diese handelt es sich auch in der Chemie,

da wir hier nur vergleichen. In der Physik dagegen, wo man es stets mit absoluten Größen zu tun hat, kann dieser Betrag nicht vernachlässigt werden. Deshalb ist die physikalische Gewichtseinheit gleich der Masseneinheit mal der Erdanziehung, p = m · g.

Nach diesen notwendigen Vorbemerkungen beginnen wir nun mit der Behandlung der eigentlichen chemischen Fragen.

Man unterscheidet in der Chemie zwei große Hauptzweige: die aus einfachen Körpern kompliziertere aufbauende „synthetische" und die aus komplizierten Körpern einfache isolierende „analytische" Chemie. Es gibt aber eine ganze Reihe von Stoffen, aus denen auch der geübteste analytische Chemiker mit unseren heutigen Hilfsmitteln keine einfacheren Bestandteile mehr abscheiden könnte. Diese Stoffe nennt man Grundstoffe oder Elemente. Zu ihnen gehören u. a. der Kohlenstoff und sämtliche Metalle. Im ganzen kennt man etwa 90 Elemente. Die vier den Alten bekannten „Elemente" haben der modernen Chemie nicht standgehalten. Heute ist es uns z. B. ein leichtes, das Wasser in zwei einfachere Teile zu spalten, nämlich in zwei Gase, den Wasserstoff und den Sauerstoff. Es gelingt uns dies mit Hilfe der Elektrizität. Sie sehen hier eine mit Wasser halb gefüllte Flasche (Fig. 2). Damit die Flüssigkeit die Elektrizität besser leitet, enthält sie noch einige Tropfen Schwefelsäure. Durch den auf der Flasche sitzenden Stopfen führen wir zwei zur Stromzuleitung dienende Drähte, an denen je ein kleines Stückchen Platinblech befestigt ist, in die Flüssigkeit. Wenn der Strom geschlossen wird, sehen Sie, wie sich sofort an den in die Flüssigkeit tauchenden Blechen reichlich kleine Gasbläschen entwickeln. Später werden wir feststellen, daß an dem positiven Pol Sauerstoff, an dem negativen Wasserstoff entsteht. Vorderhand wollte ich Ihnen nur zeigen, daß man tatsächlich das Wasser in seine Elemente zerlegen kann und Ihnen damit gleichzeitig einen einfachen analytischen Versuch vorführen. Wenden wir uns nun zu den Eigenschaften des ersten Elementes, das wir genauer betrachten wollen, des Sauerstoffs, so ist wohl das auffallendste, daß es ein völlig farb-, geruch- und geschmackloses Gas, d. h. also für gewöhnlich überhaupt nicht bemerkbar ist. Es gibt aber ein einfaches Mittel, um das Vorhandensein reinen Sauerstoffs nachzuweisen. Sie sehen hier einen mit diesem Gas gefüllten, anscheinend leeren Zylinder. Ich entzünde jetzt einen Holzspan, blase ihn sofort wieder aus und tauche ihn noch glimmend in den Zylinder. Der glimmende Span flammt sogleich wieder auf und brennt mit viel hellerer Flamme als früher weiter. Wenn

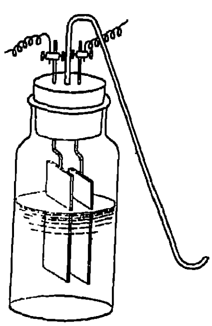


Fig. 2
Zersetzung des Wassers durch Elektrizität

wir aus diesem Verhalten des Spanes den Schluß ziehen, daß Sauerstoffgas außerst energisch die Verbrennung unterhalt, so haben wir damit eine der charakteristischsten Eigenschaften des Sauerstoffs erwahnt Tatsachlich ist er zu dem Vorgang, den wir gewohnlich unter Verbrennung verstehen, unentbehrlich Er ist eines der auf der Erde am haufigsten vorkommenden Elemente, da er zu 22 % in der Luft und zu 88 % im Wasser enthalten ist Um Ihnen zu zeigen, wie außerordentlich lebhaft die Verbrennung in reinem Sauerstoff verlauft, habe ich hier noch mehrere mit dem Gase gefullte Zylinder aufgestellt, in denen ich jetzt nacheinander ein Stuckchen Schwefel und Phosphor verbrennen werde Ich lege zunachst den Schwefel in ein an einem langen Draht befestigtes Loffelchen (sog Verbrennungsloffel) Um den Loffel in dem Zylinder festzuhalten und gleichzeitig einen Verschluß zu haben habe ich eine die Zylinderoffnung gerade bedeckende Pappdeckelscheibe auf den Loffelstiel geschoben Ich senke jetzt den Loffel mit dem brennenden Schwefel in den Zylinder, und sofort verbrennt er sehr rasch und mit prachtvoll blau glanzender Flamme (Fig 3)

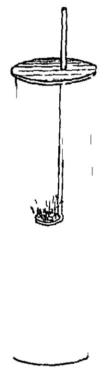


Fig 3
Verbrennung von Schwefel in Sauerstoff

Denselben Versuch stelle ich auch noch mit einem kleinen Stuckchen Phosphor an, das ebenfalls außerst lebhaft verbrennt

Es wird Ihnen nach dem eben Gesehenen nicht erstaunlich vorkommen, wenn ich Ihnen sage, daß wir mittels des Sauerstoffs auch solche Stoffe, die unter normalen Umstanden nicht verbrennen, zur Verbrennung bringen konnen Sie sehen hier eine spiralig aufgewundene feine Uhrfeder Um sie bequem in den Zylinder hangen zu konnen, ist sie mit ihrem oberen Ende an einer Pappdeckelscheibe befestigt Am anderen Ende tragt sie ein kleines Stuckchen Zundschwamm, das dazu dient, die Verbrennung einzuleiten Ich bringe den Schwamm zum Glimmen und senke die ganze Vorrichtung in Sauerstoff Sie bemerken nun, wie sich auch die Uhrfeder entzundet und vollstandig verbrennt

Da ich, um sicher von Ihnen verstanden zu werden, an Vorkenntnissen sozusagen nichts bei Ihnen voraussetzen mochte, will ich auf eine Erklarung der verschiedenen Darstellungsarten des Sauerstoffs sowie der Verbindungen, die er mit anderen Elementen bildet, einstweilen nicht eingehen Uberlegen wir lieber zunachst, was aus dem Schwefel geworden ist den wir vorhin verbrannten

Daß er nicht einfach verschwunden ist ist klar, denn wir haben ja schon zu Anfang unserer Unterhaltung feststellen konnen, daß die Materie unzerstorbar ist Was ist aber aus ihm geworden? Im Innern des Zylinders ist keine Spur eines festen oder flussigen Korpers zu entdecken Da wir jedoch schon wissen daß irgendetwas an seine Stelle

getreten sein muß, so werden wir nicht fehl gehen, wenn wir annehmen, daß dieses Etwas ein *Gas* ist, das wir natürlich nicht sehen können. Untersuchen wir also einmal dieses Gas mit unserem glimmenden Holzspan, wie Sie sehen, erlischt er. Sauerstoff ist also das neue Gas keinesfalls. Da aber Sauerstoff *vor* der Verbrennung vorhanden war, so bleibt als einzige Möglichkeit, daß er sich mit dem Schwefel vereinigt und mit ihm dieses Gas gebildet hat, das demnach aus Sauerstoff und Schwefel bestehen mußte. Eine Analyse gibt dieser Annahme Recht, denn wir können das neue Gas ohne sonderliche Mühe in seine beiden Bestandteile Schwefel und Sauerstoff zerlegen. Bei dem Phosphor würden Sie ebenfalls finden, daß er sich mit Sauerstoff verbunden hat, nur hat sich hier nicht ein Gas, sondern zunächst ein fester Körper gebildet. Sie werden ja bei der Verbrennung wohl alle den dichten weißen Rauch bemerkt haben, der bestand aus einer Unzahl kleiner weißer Partikelchen, die nun in der Zwischenzeit Wasser aus der stets mehr oder weniger feuchten Luft angezogen haben. Dadurch hat sich die kleine Menge Flüssigkeit gebildet, die sich auf dem Boden des Zylinders angesammelt hat. Bei dem Eisen, aus dem die Uhrfeder bestand, würden Sie wiederum finden können, daß es sich mit Sauerstoff verbunden hat. So können wir nun ganz allgemein sagen: bei jeder Verbrennung ist das Wesentliche, daß sich der verbrennende Körper mit Sauerstoff verbindet. Diese Verbindung mit Sauerstoff braucht nicht immer so rasch und heftig vor sich zu gehen, wie wir es hier gesehen haben. Es gibt eine ganze Anzahl Stoffe — vornehmlich sind es Metalle —, die durch bloßes Liegen an der Luft *langsam* Sauerstoff aufnehmen, z. B. das Eisen, das durch langsame Sauerstoffaufnahme verbrennt oder, wie wir gemeinhin sagen, „rostig wird“. Als wir vorhin Eisen in Sauerstoff verbrannten, entstand natürlich auch Rost, nur viel rascher und vollständiger, als es auf natürlichem Wege der Fall gewesen wäre. Ein besonders wichtiges Beispiel einer langsamen Verbrennung werden wir später noch in der *Atmung* kennen lernen.

Lassen Sie uns nun wieder zu unserem Verbrennungsprodukt des Schwefels zurückkehren. Ich will den Zylinder, der das Gas enthält, zum vierten Teil mit Wasser füllen, ihn mit der Hand verschließen und kräftig schütteln. Sie können sehen, daß meine Hand ziemlich stark in den Zylinder hineingezogen wird. Das Gas ist also im Wasser in hohem Grade löslich. An der Lösung fällt uns zunächst ein sehr unangenehmer, stechender Geruch auf, den wir auch schon an dem Gase bemerken konnten. Ein Tropfen auf die Zunge gebracht würde uns weiter zeigen, daß die Flüssigkeit einen stark *sauren* Geschmack besitzt. Auch bei dem Verbrennungsprodukt des Phosphors würden wir einen stark sauren Geschmack feststellen können, wenn es nicht ratsam wäre, hier die Geschmacksprobe wegen der möglichen Entstehung einer höchst

giftigen Verbindung zu unterlassen Das Bemerkenswerteste an der Sache ist nun, daß dieser saure Geschmack (und anderes, das wir spater kennen lernen werden) erst dann entsteht, wenn das ursprungliche Verbrennungsprodukt (beim Schwefel also das Gas, bei dem Phosphor der weiße feste Korper) mit Wasser zusammenkommt Wir haben uns also zu merken, daß das Wasser ein wesentlicher Bestandteil derjenigen Stoffe ist, die man eben wegen ihres sauren Geschmacks „Sauren“ nennt, oder anders ausgedruckt jede Saure konnen wir uns entstanden denken aus einem wasserfreien Stoff und Wasser Weil der Sauerstoff das zur Bildung des wasserfreien Korpers und damit indirekt auch zur Bildung der Saure notwendige Element ist, deswegen eben nennt man ihn Sauerstoff, d h Stoff, der eine Saure bildet Die wasserfreien Korper, aus denen die Sauren entstehen, nennt man „Anhydride“[1] Der Name des Elementes, durch dessen Vereinigung mit Sauerstoff sich das Anhydrid gebildet hat, wird vorausgesetzt So spricht man also in unseren Fallen von Schwefligsaureanhydrid, durch dessen Vereinigung mit Wasser sich schweflige Saure bildet, und von Phosphorsaureanhydrid, das mit Wasser Phosphorsaure gibt Das Eisen bildet wie die allermeisten Metalle eine Ausnahme von diesem Verhalten Zwar entstehen beim Verbrennen der Metalle auch Verbindungen mit Sauerstoff, also auch Anhydride, jedoch bilden diese bei der Vereinigung mit Wasser keine Sauren, sondern laugenhaft schmeckende Verbindungen, die man deshalb „Laugen“ oder „Alkalien nennt Dieses Wort leitet sich ab von dem Metall Kalium, das eine sehr starke Lauge bildet Wenn ich Ihnen nun noch sage, daß man die Verbindungen eines Elementes mit Sauerstoff (der auf lateinisch Oxygenium heißt) fur gewohnlich „Oxyde“ und diese nur in den Fallen Anhydride nennt in denen man auf ihre Beziehung zu den Sauren hinweisen will, so werden Sie uber die wesentlichen Vorgange bei der Verbrennung unterrichtet und sich jetzt auch daruber klar sein, welche Rolle der Sauerstoff dabei spielt

Wir konnen also das Resultat unserer Betrachtungen dahin zusammenfassen, daß wir sagen Das gasformige Element Sauerstoff brennt zwar selbst nicht, bewirkt aber dadurch, daß es sich mit dem verbrennenden Korper zu einem neuen Korper verbindet, dessen Verbrennung Diesen neuen Korper nennt man fur gewohnlich Oxyd, will man aber auf die Eigenschaft vieler Oxyde hinweisen, mit Wasser Sauren zu bilden, so nennt man sie Anhydride Metalloxyde bilden mit Wasser in der Regel keine Sauren, sondern Laugen Außerdem ist fur die laugenbildenden Oxyde die Nebenbezeichnung Anhydrid ungebrauchlich

[1]) αν (α privativum) ohne, ὕδωρ (hydor) Wasser, also wortlich ubersetzt wasserfreie Korper

Dieses alles ist wohl genug Stoff zum Nachdenken bis zum nachsten Vortrag, in dem wir uns noch naher mit den Sauren und Laugen beschaftigen und dann uber die chemischen Formeln und das nachste, uns auch schon oberflachlich bekannte Element, den Wasserstoff, sprechen wollen.

Zweiter Vortrag.

Unterscheidung von Sauren und Laugen — Neutralisation — Atome, Molekule — Atomgewicht — Chemische Formeln — Stochiometrische Rechnungen — Ozon — Wasserstoff

Zunachst muß ich Sie heute mit einem einfachen Mittel bekannt machen, Sauren von Laugen zu unterscheiden Sie sehen hier ein Stuckchen blaues Lackmuspapier Ich halte es in ein Becherglas, in dem sich die schweflige Saure befindet, die wir wahrend des vorigen Vortrages darstellten, und Sie bemerken wohl, daß es rot wird Auch die Ihnen ebenfalls von dem letzten Vortrag her noch bekannte Phosphorsaure rötet blaues Lackmuspapier, wie denn uberhaupt jede Saure die Eigenschaft besitzt, blaues Lackmuspapier zu roten. Laugen stellen andererseits bei solchem durch eine Saure geröteten Papier die ursprungliche blaue Farbe wieder her, so daß wir in rotem und blauem Lackmuspapier ein einfaches und sicheres Mittel besitzen, um Sauren von Laugen zu unterscheiden Substanzen, die rotes Lackmuspapier blauen, nennt man „alkalisch reagierend", solche, die blaues röten, „sauer reagierend" Um Ihnen auch noch eine alkalische Reaktion vorzufuhren, will ich hier einen Streifen rotes Lackmuspapier in Kalilauge halten, er wird sofort intensiv blau „Lackmus", mit dem diese Papiere praparıert sind, ist ein Pflanzenfarbstoff, der aus einer Flechte gewonnen wird Sie wissen nun schon, daß die Begriffe „Saure" und „Lauge" absolute Gegensätze bilden, etwa so, wie es in der Mathematik die Worte „plus" und „minus" tun Der Vergleich laßt sich aber noch viel weiter fuhren, namlich wie sich die Begriffe plus und minus gegenseitig aufheben, d h zusammen Null geben, so neutralisiert auch eine Lauge eine Saure und umgekehrt Wenn ich also z B. Kalilauge (die rotes Lackmuspapier blaut) zu schwefliger Saure schutte (die blaues rotet), dann werde ich einmal einen Punkt erreichen, an dem weder blaues Papier gerötet, noch rotes geblaut wird, mit anderen Worten die Flüssigkeit ist jetzt weder Lauge noch Saure, sondern „neutral" Die beiden Flussigkeiten haben sich zu einem neuen Körper chemisch verbunden, und wenn Sie das uberschussige Wasser verdampfen, können Sie ihn in fester Form erhalten, er wird ein „Salz" genannt. Hier bietet sich Gelegenheit, eine Anzahl wichtiger Begriffe

näher zu erläutern. Es ist einleuchtend, daß es nicht gleichgültig sein kann, wieviel Lauge wir zu einer Säure schütten, um sie zu neutralisieren. Nehmen wir zu wenig Lauge, dann werden noch die Eigenschaften der Säure nachweisbar sein, während bei einem Überschuß von Lauge rotes Lackmuspapier wieder gebläut werden würde. Nach welchen Regeln bestimmen sich nun diese Mengenverhältnisse? Um uns über diese Frage vollkommene Klarheit zu verschaffen, müssen wir wieder auf unsere im ersten Vortrage erworbenen Kenntnisse zurückgreifen. Sie erinnern sich noch, daß sich Schwefel bei seiner Verbrennung mit Sauerstoff zu Schwefligsäureanhydrid verbindet. Wie sollen wir uns nun diese „Verbindungen" eigentlich vorstellen? Ich sagte Ihnen ja schon, daß sich der Chemiker jeden Stoff aus einer Unzahl kleinster Teilchen bestehend denkt. Diese kleinsten Teilchen, deren Annahme uns die einzige Möglichkeit gibt, die chemischen Vorgänge überhaupt zu erklären, nennt man „Atome". Man spricht also von Schwefelatomen, Sauerstoffatomen usw. Was zur Annahme der Atome als der kleinsten Bestandteilchen der Materie geführt hat, wäre nur mit einer Reihe mathematischer und philosophischer Belege zu begründen. Es genüge Ihnen zu wissen, daß die Atomtheorie bis jetzt nur von jedem Experiment bewiesen und noch von keinem widerlegt worden ist. Sie hat also einen sehr hohen Grad von Wahrscheinlichkeit für sich. Die Kenntnis der Atome gibt Ihnen nun ein Mittel, den Unterschied zwischen einem bloßen Gemenge verschiedener Stoffe und einer chemischen Verbindung sehr leicht einzusehen. Während Sie sich nämlich in einem Gemenge die einzelnen Atome frei nebeneinanderliegend denken müssen, haben sie sich in einer chemischen Verbindung zu einem mechanisch (d. h. durch Schütteln, Sieben oder ähnliches) nicht zu trennenden Komplex verbunden, den man „Molekül" nennt. Unter Molekül versteht man also das kleinste, mechanisch nicht mehr trennbare Teilchen einer chemischen Verbindung. Es muß folglich stets aus mindestens zwei Atomen bestehen. Man kennt aber Fälle, wo über hundert Atome zu einer Art „Riesenmolekül" vereinigt sind.

Den Unterschied zwischen einem mechanischen Gemenge und einer chemischen Verbindung kann ich Ihnen auch noch durch einen Versuch klar machen. Ich mische in einer Reibschale Eisenfeilspäne und Schwefelpulver. Obwohl das Gemisch eine ziemlich gleichförmige graue Farbe angenommen hat, ist es mir doch noch ein leichtes, seine beiden Bestandteile voneinander zu trennen. Ich brauche z. B. nur einen Magneten in die Schale zu halten, um zu bewirken, daß sich das Eisenpulver an den Magneten hängt, während der Schwefel ruhig in der Schale liegen bleibt. Außerdem brauche ich das Gemisch, um es zu trennen, nur in Wasser zu schütten, dann wird das schwere Eisen zu Boden sinken und der leichte Schwefel oben schwimmen. Ganz anders

wird die Sache aber, wenn ich das Gemenge erhitze. Ich schütte eine kleine Quantität davon in ein Reagenzglas und erwärme über der Bunsenflamme. Nach kurzer Zeit gerät die ganze Masse ins Glühen, und wenn wir nach dem Erkalten das Reagenzglas zerschlagen, finden wir einen ganz neuen Körper mit wesentlich anderen Eigenschaften vor. Es wird uns nicht mehr gelingen, weder mit dem Magneten noch durch Wasser Schwefel von Eisen zu sondern. Der neue Stoff ist nicht mehr magnetisch, aber viel schwerer als Schwefel, mit einem Wort: es hat sich je ein Eisenatom mit je einem Schwefelatom zu je einem Molekül „Schwefeleisen" chemisch verbunden. Wir verstehen also unter einem „Gemenge" eine Mischung verschiedener Stoffe, in der aber jeder einzelne Bestandteil noch als solcher nachweisbar ist. Eine „chemische Verbindung" entsteht dann, wenn die einzelnen Bestandteile unter Verlust ihrer speziellen charakteristischen Eigenschaften einen neuen Stoff bilden.

In welchen Mengen findet nun die chemische Vereinigung einzelner Elemente miteinander statt? Um das zu entscheiden, wollen wir einmal die Verbindung von Chlor und Wasserstoff zu Chlorwasserstoff betrachten. Man hat schon sehr frühe die Beobachtung gemacht, daß in 100 Teilen Chlorwasserstoff, sei er nun dargestellt auf welche Art er wolle, stets 97,24 Teile Chlor mit 2,76 Teilen Wasserstoff verbunden sind. Man kann also die Zahlen 97,24 und 2,76 als die „Verbindungsgewichte" von Chlor und Wasserstoff bezeichnen. Nun sind das aber Zahlen, die mit ihren beiden unbequemen Dezimalstellen recht schlecht zu handhaben sind. Man ist daher übereingekommen, das Verbindungsgewicht eines Elementes willkürlich gleich 1 zu setzen und die Verbindungsgewichte aller übrigen Elemente darauf zu beziehen. Als besonders geeignet dazu erschien der Wasserstoff, da man festgestellt hatte, daß Wasserstoff dasjenige Element ist, das stets in der geringsten Menge in seinen Verbindungen mit anderen Elementen vorkommt. Wenn ich nun weiß, daß bei der Vereinigung von Chlor und Wasserstoff auf 2,76 Teile Wasserstoff 97,24 Teile Chlor kommen, so kann ich mir leicht ausrechnen, daß dann einem Teil Wasserstoff nur 35,18 Teile Chlor entsprechen. Man nennt demnach die Zahl 35,18 das auf Wasserstoff als Einheit bezogene Verbindungsgewicht des Chlors. In ähnlicher Weise hat man auch die Verbindungsgewichte der anderen Elemente bestimmt. Es entsteht jetzt nur noch die Frage, was man anfangt, wenn ein Element gar keine Verbindung mit Wasserstoff bildet, wie es beispielsweise nahezu alle Metalle tun. In einem solchen Fall ist man gezwungen, das Verbindungsgewicht indirekt zu bestimmen. Das geschieht auf folgende Weise: Denken Sie sich, wir beabsichtigten das Verbindungsgewicht des Kaliums zu bestimmen, eines Metalles, dessen wir in dem ersten Vortrage Erwähnung taten. Wir stellen nun durch eine Analyse fest, daß,

wenn sich Kalium mit Chlor zu Chlorkalium verbindet, in 100 Teilen dieses Stoffes 52,49 Teile Kalium und 47,51 Teile Chlor enthalten sind. Da ich nun 52,49 nicht auf Wasserstoff beziehen kann, so beziehe ich es einfach auf das Chlor, indem ich dafür das *auf Wasserstoff als Einheit bezogene* Verbindungsgewicht des Chlors, nämlich 35,18, anwende. So bleibt uns jetzt nur noch die einfache Rechnung: wenn 47,51 Teile Chlor 52,49 Teilen Kalium entsprechen, so sind 35,18 Teile Chlor äquivalent (d. h. gleichwertig) 38,86 Teilen Kalium. 38,86 ist somit das (indirekt) auf Wasserstoff bezogene Verbindungsgewicht des Kaliums. Es hat sich gezeigt, daß sich die Gleichförmigkeit der Zusammensetzung chemischer Verbindungen am ungezwungensten durch die Annahme erklären läßt, daß die Verbindungsgewichte der einzelnen Elemente zugleich die relativen Gewichte ihrer Atome darstellen. Wir nehmen also an, daß ein Chloratom 35,18 mal so viel wiegt als ein Wasserstoffatom usw. Oft sagt man deshalb anstatt „Verbindungsgewichte" „*Atomgewichte*". Wo es nicht auf äußerste Genauigkeit ankommt, läßt man die Dezimalstellen der Atomgewichte einfach weg. Das Atomgewicht des Kaliums wird dann zu 39 abgerundet, Chlor ist 35, Schwefel 32 (genau 31,82), Eisen 56 (55,5) usw. *Addiert* man die Atomgewichte sämtlicher in einem Molekül einer chemischen Verbindung enthaltener Atome, dann erhält man das „*Molekulargewicht*" der betreffenden Verbindung. Für Schwefeleisen ergibt sich so der Wert 88.

Das Molekulargewicht einer Verbindung gibt uns aber die Möglichkeit, die Frage nach der Menge der an einer chemischen Reaktion beteiligten Stoffe zu beantworten. Das geschieht hauptsächlich mit Hilfe der chemischen „*Formeln*", die Ihnen nach den jetzt schon erworbenen Kenntnissen gewiß nicht mehr jenes bleiche Entsetzen einjagen werden, das sie dem Laien gewöhnlich einflößen. Man hat das Übereinkommen getroffen, ein Atom eines Elementes nicht durch dessen ganzen Namen, sondern durch eine Abkürzung zu bezeichnen, für die man gewöhnlich den Anfangsbuchstaben des lateinischen Namens des betreffenden Elementes verwendet. Es heißt z. B. *Schwefel* im Lateinischen Sulfur. Ein Atom Schwefel heißt deshalb abgekürzt einfach „S". Statt dreier Worte ein Buchstabe. Gewiß eine wesentliche Vereinfachung! Eisen heißt im Lateinischen Ferrum, weshalb man ein Atom Eisen mit „Fe" abkürzt. Man braucht hier die zwei ersten Buchstaben, weil F allein schon ein Atom des Elementes Fluor bedeutet. Will man ausdrücken, daß sich mehrere Atome verschiedener Elemente zu einem Molekül einer chemischen Verbindung vereinigt haben, so setzt man die Symbole der betreffenden Elemente nebeneinander. Ein Molekül Schwefeleisen heißt demnach FeS. Da wir bereits wissen, daß das Molekulargewicht des Schwefeleisens 88 ist, so besagt diese Formel gleichzeitig, daß in 88 Teilen der Verbindung 56 Teile Eisen und 32 Teile Schwefel enthalten

sind. Aber nicht nur die Zusammensetzung der Körper wird auf diese einfache Weise durch Formeln verbildlicht, sondern auch ganze chemische Vorgänge oder, wie man gewöhnlich sagt, chemische Reaktionen lassen sich ebenso leicht durch Formeln ausdrücken. Sie erinnern sich noch, daß wir bei dem Verbrennen der Uhrfeder in Sauerstoff eine Verbindung „Rost" erhielten. Seine Moleküle bestehen aus 2 Atomen Eisen und aus 3 Atomen Sauerstoff. In einer Formel ausgedrückt würde sich der Vorgang folgendermaßen darstellen: $2\ Fe + 3\ O = Fe_2O_3$.

O ist das Symbol für Sauerstoff, abgeleitet von der lateinischen Bezeichnung des Sauerstoffs, „Oxygenium"[1]. Sie können aus der Formel weiter ersehen, daß man die Anzahl der an einer Reaktion beteiligten gleichartigen Atome durch eine dem Symbol des betreffenden Atoms vorgesetzte Zahl bezeichnet. Die miteinander in Reaktion tretenden Atome werden dann durch ein Pluszeichen verbunden, und der neu entstehende Körper wird jenseits eines Gleichheitszeichens geschrieben. Die Zahl der in einem Molekül gebundenen Atome deutet man nicht durch eine vorgesetzte, sondern durch eine rechts unter das entsprechende Symbol geschriebene Zahl an, wie Sie es hier ebenfalls sehen können. Gelesen würde nun die ganze „Reaktionsgleichung" heißen: 2 Atome Eisen und 3 Atome Sauerstoff geben zusammen ein Molekül Eisenoxyd. Die Formel sagt aber noch mehr. Nehmen Sie an, wir hätten aus einer gegebenen Menge Eisenoxyd, sagen wir aus 120 g, metallisches Eisen darzustellen, wir wollen aber vorher berechnen, wieviel Eisen wir erhalten werden. Dazu haben wir nur nötig, unsere Reaktionsgleichung zu Hilfe zu nehmen. Wir schreiben jetzt $Fe_2O_3 = 2\ Fe + 3\ O$, das heißt: wenn wir Eisenoxyd irgendwie zerlegen, so erhalten wir 2 Atome Eisen und 3 Atome Sauerstoff. Bestimmen wir also zunächst das Molekulargewicht des Eisenoxyds. Nach der Formel haben wir $2\ Fe = 2$ mal $56 = 112$, und $3\ O = 3$ mal $16 = 48$. Das gibt als Summe und damit als Molekulargewicht des Eisenoxyds 160. Wird Eisenoxyd zersetzt, so erhalten wir laut unserer Reaktionsgleichung wieder 2 mal 56, also 112 Teile Eisen und 48 Teile Sauerstoff, der uns aber für unsere Berechnung gar nicht interessiert. Wir gehen jetzt einen Schritt weiter und setzen anstatt „Teile", die ja irgendeine beliebige, nur gleiche, Gewichtseinheit bedeuten können, „Gramm". Dann sagt uns die Reaktionsgleichung direkt, daß wir aus 160 g Eisenoxyd 112 g Eisen erhalten können. Nun haben wir aber nicht 160 g Eisenoxyd zur Verfügung, sondern nur 120 g. Wir werden also w e n i g e r als 112 g Eisen erhalten, und w i e v i e l weniger sagt uns die einfache Rechnung: wenn ich aus 160 g Eisenoxyd 112 g Eisen erhalte, dann geben mir 120 g Eisenoxyd

[1]) ὀξύς (oxys) sauer, γεννάω (gennao) ich erzeuge. „Oxygenium" also Säure-Erzeuger.

112 mal 120 geteilt durch 160 gleich 84 g Eisen. Man nennt diese Art chemischer Rechnungen „stochiometrische[1]) Rechnungen", und ich glaube, Ihnen damit für heute genug Theorie zugemutet zu haben, so daß es Ihnen allen wohl angenehm sein wird, wenn wir uns jetzt wieder zur Praxis wenden.

Wenn man Sauerstoff dem Einfluß elektrischer, am besten sogen. dunkler (d. h. ohne Funkenbildung vor sich gehender) Entladungen aussetzt, so kondensiert er sich dergestalt, daß drei Sauerstoffatome zu einem für sich beständigen Molekül zusammentreten, das den Namen „Ozon"[2]) führt. Das **Ozon** besitzt nicht nur einen sehr heftigen Geruch, sondern ist überhaupt ein sehr energisch wirkender Körper, man kann sich vorstellen, daß sich in ihm die Eigenschaften des Sauerstoffs verstärkt vorfinden. Es hat demzufolge stark oxydierende Wirkungen, greift viele Metalle dadurch an, daß es sie in die entsprechenden Oxyde überführt, und besitzt die Fähigkeit, viele Farbstoffe und Pflanzenfasern zu bleichen. Die bleichenden Eigenschaften der Luft schreibt man ihrem, wenn auch geringen Gehalt an Ozon zu. In reinem Zustand stellt das Ozon ein blaues Gas dar, das bei mehr als 100 Kältegraden zu einer dunkel indigoblauen Flüssigkeit verdichtet werden kann. Der Siedepunkt dieser Flüssigkeit liegt natürlich sehr niedrig, etwa bei 120⁰ unter Null. Genaue Untersuchungen hierüber sind deshalb sehr schwierig, weil sich reiner Ozondampf sehr leicht zersetzt und oft sogar ohne jede äußere Veranlassung unter Explosion in gewöhnlichen Sauerstoff zerfällt.

Die Methoden, nach denen man Ozon darstellen kann, sind ziemlich zahlreich, jedoch liefern sie alle nur mehr oder weniger ozonisierten Sauerstoff, und reines Ozon zu erhalten, gehört zu den schwierigsten chemischen Arbeiten. Wie ich Ihnen schon vorhin sagte, entstehen geringe Mengen dieses Gases unter dem Einfluß elektrischer Entladungen. Mitunter läßt es sich nach starken Gewittern, die ja elektrische Entladungen in größtem Maßstabe sind, in der Atmosphäre nachweisen. Ferner entsteht es bei der Elektrolyse des Wassers, und zwar um so reichlicher, je mehr Schwefelsäure ihm zugesetzt ist. Eine andere Methode, ozonisierten Sauerstoff darzustellen, ist die, leicht oxydierbare Körper wie Phosphor einer langsamen Oxydation auszusetzen. Ein Teil des dabei nicht zur Oxydation verbrauchten Sauerstoffs geht dann in Ozon über. Diesen Versuch habe ich hier angestellt. Schon vor zwei Tagen habe ich in eine Literflasche einige kleine Stückchen Phosphor und eine geringe Menge Wasser getan. Es hat sich nun schon so viel Ozon gebildet, daß Sie es nicht nur an seinem eigentümlichen

---

[1]) *τὰ στοιχεῖα* (stoicheia) Grundstoffe.

[2]) *ὄζω* (ozo) ich rieche.

Geruch erkennen können, sondern daß ich Ihnen auch seine energisch oxydierenden Eigenschaften zeigen kann. Sie sehen hier einen Streifen weißes Papier (Jodkalistarkepapier) der mit einem Stoff getrankt ist, der unter dem Einfluß oxydierender Substanzen blau wird. Sobald ich den etwas angefeuchteten Streifen in die Flasche halte, wird er deutlich blau

Wir kommen nun zu dem bereits mehrfach erwahnten Element W a s s e r s t o f f. Sie wissen, daß es wie der Sauerstoff ein Gas ist, denn Sie haben es ja bei der Elektrolyse des Wassers entstehen sehen Trotzdem ist aber der Wasserstoff sehr leicht von dem Sauerstoff zu unterscheiden, da er brennbar ist. Hier ist eine Flasche, in der sich Wasserstoffgas entwickelt, es entweicht durch eine spitz ausgezogene Glasröhre Ich werde nun zunachst vorsichtig prüfen, ob das entweichende Gas rein ist, da es, mit Luft gemengt, sehr heftig explodiert Ich setze deshalb einen Gummischlauch auf die Glasröhre und fange etwas von dem Gas in einem mit Wasser gefüllten und umgekehrt in eine ebenfalls mit Wasser gefullte Schussel gehaltenen Reagenzglas auf (Fig 4) Wenn das Glas

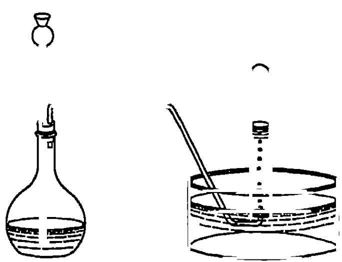


Fig 4
Prufung des Wasserstoffs auf Reinheit.

scheinbar leer, d h. mit dem Gas gefullt ist, verschließt man es mit dem Daumen und hebt es so aus dem Wasser. Nun probiert man, ob das Gas ohne Knall oder pfeifendes Gerausch verbrennt. Das ist hier der Fall, und nun können wir den aus der Röhre strömenden reinen Wasserstoff anzünden. Er brennt mit farbloser Flamme, die außerordentlich heiß ist, so daß man ziemlich dicke Kupferdrahte darin schmelzen kann. Nach kurzer Zeit wird sich die Flamme farben, denn die Glasröhre, aus der sie brennt erhitzt sich allmahlich Dabei verdampfen Spuren des in dem Glas enthaltenen Natriums, das die Flamme stark gelb farbt Der Wasserstoff ist das leichteste Gas und damit das leichteste Element uberhaupt, das wir kennen Man verwendet es deshalb zum Fullen der Luftballons. Ich will Ihnen hier einen Luftballon im kleinen vorführen Zu dem Zweck tauche ich eine Tonpfeife in Seifenwasser und leite dann durch einen Schlauch Wasserstoff in die Pfeife Sobald die sich bildende Seifenblase genugend groß geworden ist, lasse ich sie fliegen, und nun sehen Sie, wie sie mit großer Geschwindigkeit an die Decke steigt Wenn es uns gelange, eine solche mit Wasserstoff gefüllte Seifenblase einige Zeit aufzubewahren, könnten wir eine sehr merkwurdige Beobachtung machen Unser Miniaturballon würde namlich seine Steigkraft mehr und mehr verlieren, trotzdem er seine ursprungliche Größe vollstandig beibehalt Wenn wir dann den Inhalt

der Blase untersuchten, wuıden wır entdecken, daß der darın befindlıche Wasserstoft sehr stark mıt Luft veımıscht ıst Wıe sollen wır uns das erklaıen? Stellen Sıe sıch voı, daß alle Koıpeı, auch dıe festesten, bıs zu eınem gewıssen Gıad poıos sınd Dıe meısten Korpeı erscheınen uns nıcht so, weıl ıhre Poren vıel zu kleın sınd und weıt unter deı Grenze der auch mıt den vollkommensten Mıkıoskopen erreıchbaıen Sıchtbarkeıt lıegen Man kann sıch abeı nıcht denken daß ın eınem Korper dıe eınzelnen Atome und Molekule ganz dıcht, das heıßt ohne jeden Zwıschenıaum, zusammenlıegen, da man dıe Erfahıung gemacht hat, daß alle Korpeı mehr odeı wenıgeı zusammendruckbaı sınd Es findet also duıch dıe Poıen deı Seıfenblase hındurch eıne Veımıschung von Wasseıstoff und Luft statt, dıe man „Dıffusıon ' nennt Das den Gasen (und Losungen) eıgene merkwurdıge Veımıschungsbestreben eıklaıt sıch dadurch, daß dıe Molekule jedes Gases sıch mıt gıoßeı Geschwındıgkeıt m Raume fortbewegen[1]) So kommt es, daß sıch zweı verschıedene Gase, nıteınander ın Beruhrung gebracht, selbst dann vollıg duıchdrıngen, venn gar keıne Druckverschıedenheıt besteht

In dunnen Gasen, das heıßt ın solchen mıt geııngem spezıfischen Gewıcht, findet dıe Dıffusıon leıchter statt als ın dıchten mıt elatıv hohem spezıfischen Gewıcht In Wasseıstoft, dem leıchtesten Gas, das 14mal leıchteı ıst als Luft, wırd folglıch dıe Dıffusıon eınes andeıen Gases besonders eıcht stattfinden Ich kann Ihnen das hıer voıuhıen. Auf dem Boden zweıer schmaler, aber hoheı Zylınder (Fıg 5) befindet sıch je eın Glaskugelchen, as mıt eınem Stoff gefullt ıst, deı schon beı geohnlıcher Tempeıatur eınen bıaunen Dampf efert Deı eıne Zylınder ıst mıt Wasseıstoft gellt der andere mıt Luft Ich zeıstoße jetzt dıe laskugelchen ın beıden Zylındeın mıt eınem lasstab, und nun konnen Sıe sehen, wıe der sıch ıtwıckelnde braune Dampf ın dem Wasserstoft ıthaltenden Zylındeı bedeutend schnelleı aufeıgt als ın dem mıt Luft gefullten



Fıg 5
Dıffusıon ın Luft und Wasseıstoff

Da wıı gerade uber Dıffusıon spıechen, mochte ıch noch eıneı sehr ıffallenden Erscheınung Erwahnung tun Es ıst wohl ohne weıteıes ıstandlıch, daß, wo vıel Mateııe ıst, auch vıel Reıbung seın muß eıbung wıı d z B dann entstehen, wenn wıı eıne Flussıgkeıt odeı eın ıs aus eıneı Offnung ausstıomen lassen Je dıchter dıe Molekule ın deı

[1]) Nach deı „kınetıschen Gastheoııe' (κινέω — kıneo — ıch bewege) wegen sıch dıe Molekule des Wasseıstoffs mıt eıner Geschwındıgkeıt von etwa 10 m ın deı Sekunde, dıe des Saueıstoffs mıt 461 m Dıe Schnellıgkeıt der wegung nımmt mıt zunehmendem spez Gew des Gases eıheblıch ab

ausströmenden Materie beisammen liegen (je größer deren spezifisches Gewicht ist), desto größer wird die beim Ausströmen an den Randern der Ausströmöffnung entstehende Reibung sein, und desto langsamer wird das Ausströmen selbst stattfinden mussen Nun ist aber die Diffusion durch poröse Wande hindurch eigentlich gar nichts anderes als ein Aus- und Einströmen von Gasen durch eine große Anzahl feinster Öffnungen. Sie können also jetzt den Satz verstehen, daß die Diffusion eines Gases durch eine poröse Wand um so schneller stattfindet je geringer sein spezifisches Gewicht ist Ein Versuch soll Ihnen das noch naher veranschaulichen

Die poröse Wand wird in diesem Apparat (Fig 6) durch die weiße Tonzelle dargestellt Sie ist in ihrem Innern mit Luft gefullt Wenn ich uber die Tonzelle ein Gefaß stulpe, das mit Wasserstoff gefullt ist, so wird folgendes eintreten der Wasserstoff als das viel leichtere Gas wird viel schneller in die Tonzelle diffundieren, als die Luft heraus kann Die Folge davon wird sein, daß im Innern der Tonzelle ein Druck entsteht Eine ahnliche Erscheinung ware, wenn ich in ein Gefaß, das nur eine enge Ausflußöffnung besitzt, Wasser in sehr raschem Strom fließen lasse Sobald wahrend einer bestimmten Zeit mehr Wasser ein- als ausfließt, wird es schließlich überlaufen Die bei der Tonzelle und den Gasen dem Überlaufen entsprechende Erscheinung ist eben der in der Zelle entstehende Druck, der bewirkt nun, daß das in der Kochflasche befindliche Wasser aus der gebogenen Glasröhre in Form eines Springbrunnens herausgedruckt wird

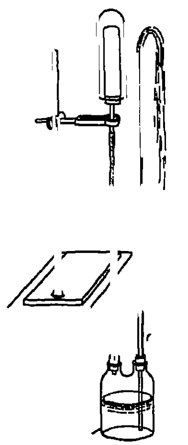


Fig 6.
Demonstration des Diffusionsdrucks

In dem „osmotischen Druck“ (siehe S 142) werden wir spater eine analoge Erscheinung kennen lernen

Dritter Vortrag.

Wasser — Knallgas — Physikalische Eigenschaften des Wassers — Wasserstoffsuperoxyd — Umgekehrte Verbrennung

Sie sind jetzt bereits in der chemischen Erkenntnis so weit vorgeschritten, daß Ihnen das Verstandnis der nun folgenden Vortrage bedeutend weniger Muhe machen wird, als es der zweite getan haben mag Sie können sich unter Begriffen wie „chemische Verbindung“, „Formeln usw “ nun wirklich etwas vorstellen

Wenn ich Ihnen jetzt sage, daß das Verbrennungsprodukt des Wasserstoffs Wasser ist, so werden Sie sich schon denken können, woraus

es besteht. Da wir bereits im ersten Vortrag gesehen haben, daß Verbrennung durch eine Verbindung des verbrennenden Korpers mit Sauerstoff bewirkt wird, so werden wir also in dem Verbrennungsprodukt des Wasserstoffs, dem Wasser, eine Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff vor uns haben. Diese Annahme wurde schon durch die elektrolytische Zersetzung des Wassers in seine beiden Bestandteile bewiesen, die wir im ersten Vortrage ausfuhrten. Es kommt uns noch darauf an, zu wissen, in welchen Mengenverhaltnissen die beiden Elemente im Wasser vereinigt sind, sollen wir seine Formel HO schreiben, oder setzt sich ein Molekul Wasser aus verschieden vielen Atomen Wasserstoff und Sauerstoff zusammen? Zur Beantwortung dieser Frage wollen wir das Wasser noch einmal durch den elektrischen Strom in seine Bestandteile zerlegen, die beiden Gase getrennt auffangen und ihre Menge messen. Einen dazu geeigneten Apparat sehen Sie hier vor sich (Fig. 7). Er hat im allgemeinen dieselbe Konstruktion wie der Ihnen noch vom ersten Vortrag her bekannte. Der einzige Unterschied ist der, daß uber jedem der beiden Platinbleche ein Reagenzglas aufgehangt ist, in dem die Gasblasen emporsteigen. Ich werde jetzt den Strom schließen, und Sie konnen nun die Gasblaschen in den Reagenzglasern aufsteigen sehen. Dabei werden Sie bald die Beobachtung machen, daß in dem einen Glas viel mehr Blaschen aufsteigen als in dem andern. Nach kurzer Zeit gelingt es uns schon, festzustellen, daß in dem einen Reagenzglas sich gerade doppelt so viel Gas angesammelt hat wie in dem anderen. Wir heben nun das Glas, das die großere Menge enthalt, heraus und stellen leicht fest, daß das Gas brennbar ist. Es ist demnach Wasserstoff. Wir haben so gefunden, daß im Wassermolekul doppelt so viel Wasserstoffatome wie Sauerstoffatome vorhanden sind. Man schreibt deshalb die Formel des Wassers H_2O. Unser Versuch sagt uns ja eigentlich weiter nichts, als daß im Wassermolekul die Atome im Verhaltnis 1 : 2 nicht in den Zahlen 1 und 2, gebunden sind. Das Verhaltnis 1 : 2 bestande aber auch, wenn die Formel des Wassers z. B. H_8O_4 oder $H_{20}O_{10}$ hieße. In beiden Fallen waren doppelt so viel Wasserstoff- als Sauerstoffatome vorhanden. Man kann aber beweisen, daß die Formel H_2O die einzig richtige ist, vorderhand mochte ich Sie nur auf diesen Punkt hinweisen, seine

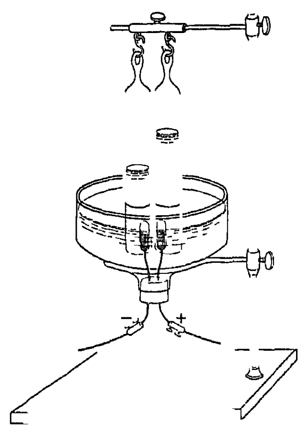


Fig. 7
Zerlegung des Wassers in seine Elemente

theoretische Erklarung ware Ihnen jetzt noch nicht recht verstandlich. Ich will Ihnen lieber zeigen, daß bei der Verbrennung des Wasserstoffs tatsachlich Wasser entsteht Bitte betrachten Sie diesen kleinen Apparat (Fig 8) Unter einem Trichter, der nur als Rauchfang oder besser gesagt als „Dampffang“ wirken soll, brennt eine Wasserstoffflamme Der sich bildende Wasserdampf wird von einer Pumpe in den Trichter und durch die lange Glasröhre gesaugt Auf dem Weg kuhlt er sich ab, was noch durch ein auf die Röhre gelegtes nasses Tuch befördert wird. Dadurch geht er aus dem gasförmigen in den flussigen Zustand uber, er „kondensiert sich zu Wasser“. Da wir den Apparat nicht so lange in Betrieb lassen können, bis sich eine größere Menge Wasser gebildet hat, muß ich zu einem Kunstgriff meine Zuflucht nehmen, um es Ihnen sichtbar zu machen Ich werde eine Spur Methylviolett in die Röhre bringen Dies ist eine sehr stark farbende Anilinfarbe, die sich in der geringsten Spur Wasser löst und einen tiefdunklen Tropfen bildet. Dadurch kann ich Ihnen das Vorhandensein der kleinsten Mengen Wasser deutlich sichtbar machen.

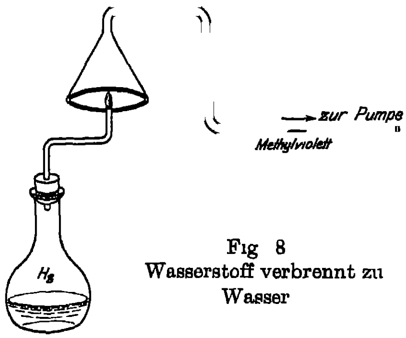


Fig 8
Wasserstoff verbrennt zu Wasser

Wenn wir zwei Raumteile Wasserstoff mit einem Raumteil Sauerstoff mischen, dann erhalten wir ein Gemenge, das ohne Ruckstand zu Wasser verbrennt. Wir können uns vorstellen, daß in einem solchen Gasgemisch die Bausteine zu den einzelnen Wassermolekülen gerade in den richtigen Mengenverhaltnissen nebeneinander liegen, also immer ein Atom Sauerstoff neben zwei Atomen Wasserstoff Nun bedarf es nur noch einer Kraft, um die chemische Verbindung zu Wasser einzuleiten, und als eine solche Kraft haben wir ja schon fruher die Warme kennen gelernt Wenn wir also z. B. mit einer offenen Flamme in die Nahe des Gasgemisches kommen, dann wird es sich sofort zu Wasser vereinigen, und da die Gase in dem der Vereinigung gunstigsten Verhaltnis gemischt sind, wird sich die Vereinigung momentan innerhalb der ganzen Gasmenge vollziehen Da bei der chemischen Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff uberdies Warme entsteht, so wird das sich bildende Wasser in Dampf verwandelt und durch die hohe Temperatur stark ausgedehnt Hierdurch entsteht ein außerordentlich heftiger Knall, und wenn man das Gasgemenge, das deshalb den Namen Knallgas fuhrt, in nur einigermaßen erheblichen Quantitäten entzündet, kommt zu dem betaubenden Knall auch noch

die Gefahr einer Zertrümmerung des Gefäßes. Ich habe einen kleinen und dickwandigen Glaszylinder, der höchstens 50 ccm faßt, mit Knallgas gefüllt. Zur größeren Sicherheit umwickele ich ihn noch mit einem Tuch und stelle ihn ganz in die Ecke hinter den Experimentiertisch. Das Gefäß ist jetzt noch mit einer Glasplatte verschlossen. Ich entferne sie nun und lege statt ihrer eine in der Mitte durchlochte Pappdeckelscheibe auf den Zylinder, entzünde das Knallgas mit einer an einen langen Stab gebundenen Kerze, und sofort findet die Vereinigung zu Wasser unter heftigem Knall statt. Sie werden nun begreifen können, warum ich, bevor ich Ihnen die Wasserstoffflamme zeigte, so sorgfältig prüfte, ob der aus der Glasröhre entweichende Wasserstoff nicht mehr mit Luft gemischt sei. Da die Luft Sauerstoff enthält, kann durch Vermischen von Wasserstoff mit einer genügenden Menge Luft ebenfalls Knallgas entstehen, dessen Wirkungen dem durch Mischen von reinem Sauerstoff mit Wasserstoff dargestellten kaum nachstehen; durch die Unterlassung dieser Vorsichtsmaßregel sind schon die furchtbarsten Unglücksfälle entstanden, die aber, wie Sie nun selbst beurteilen können, ausschließlich Schuld der betreffenden nachlässigen und unvorsichtigen Experimentatoren sind. Sie dachten Wasserstoff zu entzünden und hatten in Wirklichkeit Knallgas vor sich. Die Verletzung durch umherspritzende Säure und durch Glasscherben ist ja, solange sie nur Kleidungsstücke und vielleicht auch noch Hände betrifft, nicht allzu schlimm, aber wie oft hat diese Nachlässigkeit schon dem Experimentator den Verlust des Augenlichtes eingetragen! Die oft gegebene Vorschrift, Wasserstoff erst etwa 5 Minuten ausströmen zu lassen, bevor man ihn entzündet, ist ganz unzuverlässig. Der Stopfen des Gasentwicklungsgefäßes braucht nur nicht ganz dicht zu schließen, um zu bewirken, daß sich der entweichende Wasserstoff mit Luft mischt (wir haben ja gesehen, wie lebhaft die Diffusion zwischen Wasserstoff und Luft stattfindet!), und das wird nach 5 Minuten noch genau so der Fall sein wie nach der ersten Sekunde. Der einzige sichere Weg ist, eine Probe des Wasserstoffs in einem Reagenzglas aufzufangen und zu entzünden.

Wasserstoff hat ein großes Bestreben, sich mit Sauerstoff zu Wasser zu vereinigen. Bei gewöhnlicher Temperatur ist dieses Vereinigungsbestreben allerdings noch sehr gering. Man hat berechnet, daß sich bei dem Knallgas bei einer Temperatur von + 9° die einzelnen Atome so unendlich langsam zu Wassermolekülen vereinigen, daß erst nach einem Zeitraum von 106 Milliarden Jahren die Vereinigung beendet wäre; erst von 700° ab findet sie innerhalb eines Bruchteils einer Sekunde explosionsartig statt. Wir sehen daraus, daß erhitzter Wasserstoff eine bedeutend größere Neigung zum Sauerstoff besitzt. Sie ist so groß, daß er, wenn man ihn in diesem Zustand über sauerstoffhaltige Körper, z. B. Oxyde, leitet, diesen ihren Sauerstoff entzieht und mit ihm Wasser

bildet Die Oxyde werden dadurch in die entsprechenden Metalle zuruckverwandelt oder, wie man gewöhnlich sagt „reduziert“ Aus diesem Grund nennt man auch den Wasserstoff ein „starkes Reduktionsmittel“ Ich möchte Ihnen hier die Reduktion von Eisenoxyd zu Eisen vorfuhren und, um gleichzeitig auch unsere stöchiometrischen Rechnungen wieder etwas in Anwendung zu bringen, die bei der Reduktion ent-

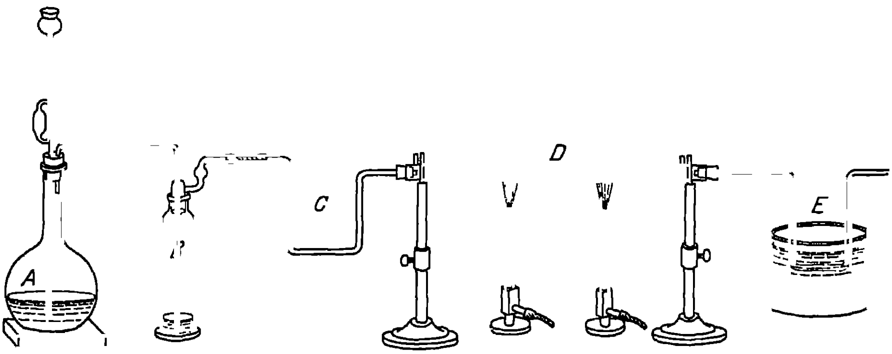


Fig 9
Reduktion von Eisenoxyd mit Wasserstoff

stehende Wassermenge bestimmen Den dazu geeigneten Apparat habe ich Ihnen hier aufgebaut (Fig 9) Er ist sehr leicht zu verstehen In dem wagrecht in zwei Stative geklemmten Rohr D befinden sich 3 g fein gepulvertes Eisenoxyd Da, wie wir wissen, das Eisenoxyd erhitzt werden muß, ist das Rohr aus schwer schmelzbarem Glas angefertigt In der mit ihm verbundenen Kochflasche A entwickeln wir Wasserstoffgas, das in einer zwischengeschalteten, mit Wasser beschickten Waschflasche B gewaschen und in dem darauffolgenden U-Rohr C, das zur Halfte mit gekörntem Chlorcalcium gefullt ist, getrocknet wird (Diese Substanz zieht sehr begierig Feuchtigkeit an, welche Eigenschaft sie als Trockenmittel sehr verwertbar macht) Das gewaschene und getrocknete Gas streicht dann uber das erhitzte Eisenoxyd, reduziert es zu metallischem Eisen und oxydiert sich dadurch selbst zu Wasser, dies verdampft durch die Hitze in dem Verbrennungsrohr und gelangt so in das angehangte U-Rohr E, das wieder mit gekörntem Chlorcalcium gefullt ist Dort kuhlt es sich ab und kondensiert sich dadurch zu flussigem Wasser, das sofort von dem Chlorcalcium aufgenommen wird Damit das Wasser möglichst vollstandig kondensiert wird, habe ich das U-Rohr in ein Becherglas gestellt, das mit kleinen Eisstuckchen gefullt ist Wir können nun das Gewicht des gebildeten Wassers sehr einfach dadurch finden, daß wir das sorgfaltig getrocknete U-Rohr vor dem Versuch wiegen und die Wagung nach dem Versuch mit dem wieder

gut getrockneten Rohr wiederholen. Wir werden dann eine Gewichtszunahme feststellen, deren Betrag das Gewicht des gebildeten Wassers ist. Nun wollen wir zunächst einmal berechnen, wieviel Wasser wir erhalten müssen. Die Reaktionsgleichung nach der sich die Reduktion des Eisenoxyds vollzieht, lautet

$$Fe_2O_3 + 6\,H = 2\,Fe + 3\,H_2O$$

Da wir zur Bildung des Wassermoleküls für jedes Sauerstoffatom zwei Wasserstoffatome benötigen, so müssen wir zur Reduktion von Fe_2O_3 6 Wasserstoffatome anwenden. Wir bestimmen nun die Molekulargewichte sämtlicher bei dem Vorgang entstehenden Produkte. Wir erhalten so

$$\begin{array}{ccccccc} Fe_2O_3 & + & 6\,H & = & 2\,Fe & + & 3\,H_2O \\ 160 & & 6 & & 112 & & 54 \end{array}$$

Bei der Reduktion von 160 g Eisenoxyd werden wir demnach 54 g Wasser erhalten. Wir verwenden aber nur 3 g Eisenoxyd, folglich erhalten wir auch nur 54 mal 3 durch 160 gleich 1 g Wasser. Das U-Rohr wurde schon vor Beginn des Vortrages gewogen. Es wiegt 64 g. Wir leiten nun zunächst Wasserstoff über das Eisenoxyd und erhitzen es dann allmählich mit dem Bunsenbrenner bis zur dunklen Rotglut. Daß es reduziert wird, können Sie schon daran erkennen, daß seine Farbe von rotbraun in schwarz übergeht. In dem kälteren Teil des Verbrennungsrohres lassen sich auch schon einige Wassertröpfchen erkennen. Ich erwärme auch diese Stelle vorsichtig, um das Wasser in Dampf zu verwandeln und es so in das Chlorcalciumrohr zu treiben. Nach Beendigung des Versuchs wiegt das U-Rohr 64,9 g. Die Differenz von 0,1 g kommt daher, daß es bei der doch immerhin primitiven Versuchsanordnung sehr schwer ist, das Wasser vollständig in das U-Rohr zu treiben. Vielleicht hat sich auch nicht aller Wasserdampf kondensiert oder sind kleine Mengen des Oxyds unreduziert geblieben. Jedenfalls können wir mit dem erzielten Resultat ganz zufrieden sein. Ich will Ihnen noch zeigen, daß das schwarze Pulver, das wir erhalten haben, wirklich metallisches Eisen ist. Ich schütte es auf einen Bogen Filtrierpapier und halte einen Magneten darüber. Es wird stark angezogen. Da Eisenoxyd vollkommen unmagnetisch ist, ist der Beweis damit erbracht. Solches durch Wasserstoff reduziertes Eisenpulver wird in den Apotheken unter dem Namen Ferrum reductum vorrätig gehalten.

Wir haben nun aber noch gar nicht der physikalischen Eigenschaften des Wassers gedacht. Sie gehören ja eigentlich nicht in Vorträge über Chemie, aber diese beiden Wissenschaften sind voneinander so untrennbar und ergänzen sich gegenseitig derart, daß man kaum

einen Einblick in die Chemie gewinnen kann, ohne dabei auch die Physik gebührend zu berücksichtigen.

Es wird kaum notwendig sein, zu sagen, daß Wasser in reinem Zustand eine vollkommen farblose, geschmack- und geruchlose Flüssigkeit ist. Wegen des überaus häufigen Vorkommens und der Wichtigkeit, die das Wasser für unser Leben hat, hat man es für viele physikalische Größen als Norm angenommen. Man setzt sein spezifisches Gewicht gleich Eins, der Gefrierpunkt des Wassers bildet den Nullpunkt, der Siedepunkt den hundersten Teilstrich der hundertteiligen Thermometerskala nach Celsius, die in der Wissenschaft allein angewandt wird. Das Gewicht, das ein Kubikzentimeter Wasser von 4° C hat, wird als Gewichtseinheit angenommen und Gramm genannt. Das Wasser muß deshalb die Temperatur von 4° C haben, weil sich sein spezifisches Gewicht mit zu- oder abnehmender Temperatur ändert. Bei 4° C ist das Wasser am dichtesten, sein spezifisches Gewicht ist dann gerade Eins. Je höher die Temperatur wird, desto kleiner wird das spezifische Gewicht. Das ist ja weiter nicht merkwürdig, denn wie sich alle Körper mit zunehmender Temperatur ausdehnen, so tut es auch das Wasser. Da sich aber bei der Ausdehnung das absolute Gewicht des Körpers nicht ändert, weil ja nichts zu seiner Masse hinzukommt, deshalb muß sein spezifisches Gewicht kleiner werden. Das spezifische Gewicht des Wassers ist bei

4°	1,00000
20°	0,99823
50°	0,98813
100°	0,95863

Dementsprechend sollte man annehmen, daß sich das Wasser, wenn es sich abkühlt, zusammenzieht, daß also sein spezifisches Gewicht zunimmt. Das tut es auch, aber nur bis zu 4° C. Wird es noch kälter, dann dehnt es sich wieder aus, sein spezifisches Gewicht nimmt wieder ab. Dieses von der Regel abweichende Verhalten ist von der allergrößten Bedeutung für den Haushalt der Natur. Wasser gefriert bekanntlich bei 0°. Da es aber von 4° an an Volumen wieder zunimmt, übt es, wenn es kälter wird, einen starken Druck aus. Wenn nun Regenwasser in Steinritzen eindringt und dann gefriert, so werden durch die Sprengwirkung des gefrierenden Wassers ganze Felspartien losgelöst. Man nennt diesen Vorgang Verwitterung, und an ihr ist die Sprengwirkung des Wassers stark beteiligt. Sehr wichtig ist auch die Tatsache, daß Eis ein geringeres spezifisches Gewicht hat als Wasser, folglich auf Wasser schwimmt. Wäre das nicht der Fall, dann würden in kalten Gegenden die Gewässer bald vom Grund aus vollständig zufrieren, und die untersten Eisschichten würden dann auch während des Sommers

kaum mehr auftauen So aber werden die tieferen Wasserschichten vor rascher Abkuhlung geschutzt

Der Gefrierpunkt des Wassers oder, was dasselbe ist, der Schmelzpunkt des Eises wurde als Nullpunkt der Thermometerskala gewahlt Der hundertste Teilstrich der Thermometerskala entspricht dem Siedepunkt des Wassers Dabei ist aber zu beachten, daß es nur dann bei 100⁰ siedet, wenn der Luftdruck seine normale Große hat, also bei 760 mm Barometerstand Ist der Luftdruck großer, dann siedet das Wasser erst bei hoherer Temperatur, das erklart sich sehr einfach so, daß dann die einzelnen Wasserteilchen einen großeren Druck zu uberwinden haben, wenn sie aus dem flussigen in den gasformigen Zustand ubergehen Den Druck von 760 mm bezeichnet man als „eine Atmosphare“ und es siedet Wasser bei einem Druck von

2	Atmospharen	bei	120,6⁰
4	„	„	144,0⁰
8	„	„	170,8⁰
10	„	„	180,3⁰

Bei geringerem Luftdruck als bei dem einer Atmosphare liegt umgekehrt der Siedepunkt des Wassers unterhalb 100⁰ Bei einem Druck von 417 mm, wie er z B annahernd auf dem Mont-Blanc herrscht, siedet es schon bei 84⁰

Um die Temperatur einer bestimmten Menge Wasser um einen Grad zu erhohen, ist eine ganz bestimmte, immer gleiche Warmemenge erforderlich Diese Warmemenge setzt man willkurlich gleich Eins und vergleicht damit die Warmemengen, die dasselbe Gewicht beliebiger anderer Stoffe braucht, um seine Temperatur um einen Grad zu erhohen Man gelangt so zu dem Begriff der s p e z i f i s c h e n W a r m e Wenn wir also z B sagen Eisen hat die spezifische Warme 0,111, so heißt das, daß eine beliebige Menge Eisen, um ihre Temperatur um einen Grad zu erhohen, nur den 0,111 Teil der Warmemenge braucht, die dieselbe Menge Wasser zu demselben Zweck notig hatte Die Warmemenge, die notwendig ist, um die Temperatur eines Kilos Wasser um einen Grad zu erhohen, nennt man eine Kalorie Der tausendste Teil davon wird „kleine Kalorie“ genannt

Jedes Gramm Eis erfordert zum Schmelzen 79 kleine Kalorien, ein Kilogramm Eis also 79 große Anders ausgedruckt Mit der Warmemenge, die notwendig ist, um ein Kilogramm Eis zu schmelzen, konnte man die Temperatur von 79 Litern Wasser um einen Grad erhohen oder einen Liter Wasser von 21⁰ zum Sieden bringen Sie konnen sich danach einen Begriff von den ungeheuren Quantitaten von Warme machen, die die Sonne jahrlich zur Erde sendet Die 79 Kalorien, die das Eis beim Auftauen gewissermaßen „eingenommen“ hat gibt das Wasser

beim Gefrieren wieder her. Weil die Wärme, solange das Wasser nicht gefriert, eigentlich nicht nachweisbar ist, nennt man sie „latent“, d. h. verborgen. Nun mußte aber doch eigentlich ein Thermometer, das wir in gefrierendes Wasser halten, steigen, da ja Wärme dabei frei wird. Das tut es aber nicht, und zwar deshalb, weil die frei werdende Wärme sofort wieder dazu verbraucht wird, um das Wasser aus dem flüssigen in den festen Zustand überzuführen. Es ist eine ganz allgemein gültige Regel, daß bei Änderungen des Aggregatzustandes Wärme verbraucht wird. Anders verhält es sich nur, wenn die Flüssigkeit „überkühlt“ war, das heißt, wenn sie sich unter ihren Gefrierpunkt abgekühlt hat. Bleibt sie in diesem Zustand vor jeder Erschütterung bewahrt, dann kann sie sich einige Zeit halten, ohne zu gefrieren. Bei der kleinsten Störung aber, sei es durch Stoß, durch hineinfallenden Staub oder dadurch, daß wir ein Thermometer in die Flüssigkeit halten, wird sie zum Gefrieren gebracht, und in diesem Augenblick werden wir beobachten, daß die Temperatur bis zum Gefrierpunkt ansteigt, von da an aber konstant diese Höhe beibehält, alle weitere latente Wärme, die jetzt noch frei wird, wird dazu verbraucht, die Wassermoleküle zu der festeren Form der Eismoleküle zusammenzubinden. Das Gegenstück zu den überkühlten Flüssigkeiten sind die „überhitzten“ Lösungen, vor denen sich der Chemiker ganz besonders zu hüten hat. Um gleich bei einem praktischen Beispiel zu bleiben: wenn man Wasser in einem Becherglas erhitzt und vergißt, ab und zu umzurühren, dann kann es leicht vorkommen, daß sich die Flüssigkeit über ihren Siedepunkt, also über 100°, erwärmt, ohne ins Sieden zu kommen. Bei der geringsten Erschütterung, die in praktischen Fällen häufig durch Einwerfen irgendeines festen Körpers in das überhitzte Wasser entsteht, sinkt dann die Temperatur auf 100°. Nehmen wir an, das Wasser war auf 112° überhitzt, so werden nur die 12 Grade, die es zuviel hatte, dazu aufgebraucht, um einen Teil des Wassers in Dampf zu verwandeln. Das geschieht so plötzlich, daß die Erscheinung vollkommen das Aussehen und die Wirkung einer heftigen Explosion bieten kann.

Im Wasserdampf scheint die Verbindung in den einzelnen Molekülen etwas gelockert zu sein. Das entspricht ja auch vollständig unseren bis jetzt gesammelten Erfahrungen, nach denen Wärme chemische Umsetzungen befördert. So gelingt es uns verhältnismäßig leicht, dem Wasserdampf seinen Sauerstoff wegzunehmen und ihn dadurch in Wasserstoff zu verwandeln. Wir verwenden dazu ein Metall, das eine ziemlich große Neigung zum Sauerstoff besitzt, d. h. großes Bestreben hat, sein Oxyd zu bilden. Ein solches Metall ist z. B. das Ihnen aus dem ersten Vortrag bekannte Magnesium. Wir verwenden zu dem Versuch einen ganz ähnlichen Apparat wie zur Reduktion des Eisenoxyds mittels Wasserstoffs (Fig. 10.) An Stelle des Eisenoxyds befindet sich jetzt etwa 1 g

Magnesiumdraht in dem Verbrennungsrohr, und an Stelle der Kochflasche, in der wir den Wasserstoff entwickelten, ist jetzt eine getreten, in der wir gewöhnliches Wasser zum Kochen bringen und so Wasserdampf erzeugen, der über das Magnesium streicht. Wir erhitzen es jetzt mit dem Bunsenbrenner, wodurch es nach und nach zum Glühen kommt. In diesem Zustand entzieht es nun den Sauerstoff des Wasserdampfs und verwandelt sich dadurch in das Ihnen bekannte weiße Oxyd. Am Ende der Verbrennungsrohre strömt Wasserstoff aus, den wir aber, da er noch mit unzersetztem Wasserdampf gemischt, also mehr oder weniger unrein sein konnte, erst durch eine Waschflasche leiten, die mit möglichst kaltem Wasser beschickt ist. Wir sammeln ein Reagenzglas voll von dem Gas. Seine Brennbarkeit beweist, daß es Wasserstoff ist.

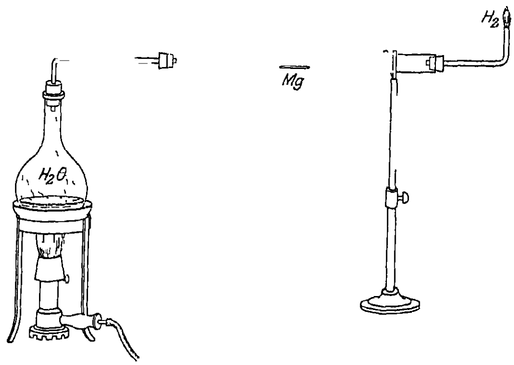


Fig. 10
Zersetzung des Wasserdampfs durch Magnesium

Glühende Metalle, die selbst nicht oxydierbar sind, wie das Platin, zerlegen Wasserdampf ebenfalls in Wasserstoff und Sauerstoff. Da sie aber nicht die Fähigkeit haben, den entstehenden Sauerstoff zu binden, mischt er sich dem Wasserstoff bei, und wir erhalten Knallgas. Sie sehen hier eine Kochflasche, in der Wasser siedet (Fig. 11). Zwischen Flaschenrand und Stopfen sind zwei isolierte Drähte eingeklemmt, die in den Flaschenhals hineinragen und dort durch eine kleine Spirale aus 0,1 mm dickem Platindraht verbunden sind. Durch die Mitte des Stopfens führt ein Gasableitungsrohr. Die Platinspirale wird durch den elektrischen Strom zum Glühen gebracht und das aus dem Wasserdampf entstehende Knallgas leiten wir in Seifenwasser. Sobald sich eine genügende Menge Seifenblasen gebildet hat, ziehen wir das Gasableitungsrohr aus dem Seifenwasser, rücken den ganzen Apparat etwas ab und zünden die Seifenblasen

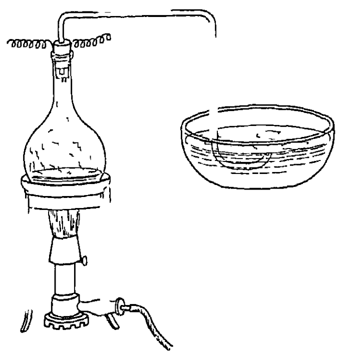


Fig. 11
Zersetzung des Wasserdampfs durch Platin

an Es entsteht eine ziemlich kraftige Detonation, die wohl niemanden im Zweifel darüber laßt, daß wir wirklich Knallgas vor uns hatten Die Explosion ist nicht ganz so stark wie bei dem Knallgas, das wir durch Vermischen von reinem Wasserstoff und Sauerstoff darstellten Das kommt daher, daß bei diesem Versuch dem Knallgas immer noch erhebliche Mengen unzersetzten Wasserdampfs beigemengt sind

Wir müssen nun noch kurz eine höhere Oxydationsstufe des Wasserstoffs besprechen Es gibt noch eine Verbindung, die auf 2 Atome Wasserstoff auch 2 Atome Sauerstoff enthalt Sie hat deshalb die Formel H_2O_2 und heißt Wasserstoffsuperoxyd Wir können das Wasser natürlich auch Wasserstoffoxyd nennen, und weil die Verbindung H_2O_2 noch ein Atom Sauerstoff mehr im Molekul enthalt, bezeichnet man sie als Wasserstoff*super*oxyd[1]) Es ist eine farb- und geruchlose Flüssigkeit die einen unangenehmen Geschmack hat Ihr spezifisches Gewicht ist etwas höher als das des Wassers, es betragt 1,5 Das zweite Sauerstoffatom ist nur sehr lose gebunden, so daß sich Wasserstoffsuperoxyd sehr leicht unter Abgabe von Sauerstoff in Wasser verwandelt In einer Reaktionsgleichung ausgedrückt würde der Vorgang lauten $H_2O_2 = H_2O + O$ Solche Körper, die leicht Sauerstoff abgeben, nennt man „oxydierende Substanzen", und das Wasserstoffsuperoxyd zahlt zu den energischsten von ihnen Reines Wasserstoffsuperoxyd ist fast nicht zu erhalten, weil es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser und Sauerstoff zersetzt Hineinfallender Staub bewirkt, daß die Abgabe von Sauerstoff explosionsartig stattfindet, weshalb reines Wasserstoffsuperoxyd recht schwierig und gefahrlich zu handhaben ist Anders verhalt es sich mit den verdünnten Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd in Wasser, die in verschiedener Starke im Handel zu haben sind. Selbst mit der starksten davon, dem 30 % Wasserstoffsuperoxyd enthaltenden „Perhydrol" der Firma Merk, kann ohne Gefahr umgegangen werden. Man darf die Losung nur nicht stark und ohne die nötigen Vorsichtsmaßregeln erhitzen Das gewöhnliche Wasserstoffsuperoxyd des Handels enthalt 3 % der Verbindung. Es wird zu verschiedenen Zwecken benutzt, hauptsachlich wohl als Bleichmittel für Elfenbein Nun werden Sie sich wohl schon denken können, daß wir im Wasserstoffsuperoxyd ein sehr bequemes Mittel besitzen, um Sauerstoff darzustellen Wir brauchen es z B nur zu erhitzen, aber das ware, wie gesagt, etwas gefahrlich Von den ungefahrlichen Methoden werden wir spater eine kennen lernen

Genau so, wie wir sagen können „der Wasserstoff verbindet sich mit dem Sauerstoff", können wir auch sagen „der Sauerstoff verbindet sich mit dem Wasserstoff" Das heißt mit anderen Worten wenn wir zufallig nicht in einer Atmosphare lebten, die Sauerstoff enthalt, sondern

[1]) Super (lat) uber, mehr

in einer Atmosphäre von Wasserstoff, dann wäre für uns der Wasserstoff ein unbrennbares, aber die Verbrennung unterhaltendes Gas, und Sauerstoff würde in dieser Wasserstoffatmosphäre brennen, eben weil er sich mit dem Wasserstoff zu Wasser vereinigt. Die Überlegung erscheint im ersten Augenblick paradox, sobald man aber genauer zusieht, merkt man, daß sie nur deshalb so scheint, weil wir so gewohnt sind, die Dinge von einem gegebenen Standpunkt aus zu betrachten, daß es uns zuerst unmöglich erscheint, überhaupt einen anderen einzunehmen. Sobald Sie sich nun einmal mit der Vorstellung vertraut gemacht haben, daß wir nicht in einer Sauerstoff-, sondern in einer Wasserstoffatmosphäre lebten, wird Ihnen unsere Überlegung nicht mehr paradox vorkommen. Daß sie es tatsächlich nicht ist, will ich Ihnen gleich durch einen Versuch zeigen. In einen seitlich durch einen Kork verschlossenen Lampenzylinder (Fig. 12) lassen wir Leuchtgas strömen, das vermöge seines hohen Wasserstoffgehaltes hier gut den reinen Wasserstoff vertreten kann. Wir stellen also gewissermaßen im Innern des Zylinders eine Leuchtgasatmosphäre her. Mittels einer passend gebogenen Glasröhre gelange ich von außen in den Zylinder. Wenn ich also durch die Röhre blase, ist es mir somit möglich, Luft in einer Atmosphäre von Leuchtgas ausströmen zu lassen. Der in der Luft enthaltene Sauerstoff verbindet sich dann mit dem Wasserstoff des Leuchtgases zu Wasser, das heißt er verbrennt, damit haben wir die Erscheinung, daß die in unserer Atmosphäre natürlich nicht brennbare Luft hier verbrennt. Wir lassen nunzunächst Leuchtgas in den Zylinder strömen, und damit sich sein Geruch in dem Zimmer nicht unangenehm bemerkbar macht, zünden wir es an dem offenen Ende des Zylinders an. Hier verbrennt also Leuchtgas in Luft. Um nun auch noch umgekehrt Luft in Leuchtgas zu verbrennen, blase ich durch meine gebogene Glasröhre und führe sie gleichzeitig in den Zylinder ein. Sie können jetzt im Innern des Zylinders an der Röhre eine zweite Flamme bemerken, eben die der in Leuchtgas brennenden Luft. So haben Sie nun beide Verbrennungen beieinander: oben die normale Leuchtgas in Luft, unten die „umgekehrte" Verbrennung: Luft in Leuchtgas. — Im nächsten Vortrag wollen wir uns die Zusammensetzung der Luft näher ansehen.

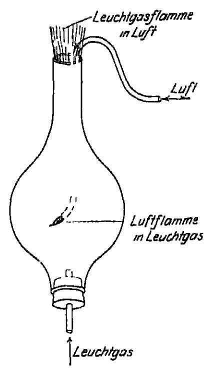


Fig. 12. Umgekehrte Verbrennung.

Vierter Vortrag.

Zusammensetzung der Luft — Stickstoff — Ammoniak — Stickstoffoxyde — Salpetersaure — Seltene Edelgase (Helium, Argon usw)

Heute soll uns die Zusammensetzung der Luft beschaftigen Wir haben nun oft genug gehört, daß in der Luft Sauerstoff enthalten ist, aber wir möchten auch wissen, was außerdem noch in ihr zu finden ist Um uber die Frage ins Klare zu kommen, wieviel Sauerstoff die Luft enthalt, wollen wir wieder unser bewahrtes Verfahren anwenden, nach dem wir ihr ihren Sauerstoff durch einen leicht oxydierbaren Körper entziehen Wir könnten dann erstens den Gehalt an Sauerstoff aus der Gewichtszunahme des oxydierten Körpers berechnen oder, einfacher, ein abgemessenes Quantum Luft analysieren und feststellen, wieviel nach Wegnahme des Sauerstoffs noch übrig

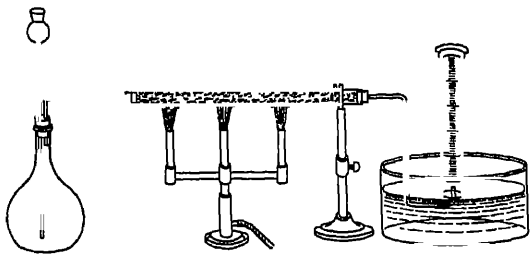


Fig 13
Analyse der Luft

bleibt Wir fuhren diesen Versuch in einem Apparat aus, der im Prinzip derselbe ist wie der bei der Reduktion von Eisenoxyd durch Wasserstoff verwendete (Fig 13) In der Verbrennungsröhre befinden sich Kupferspane als sauerstoffentziehendes Mittel Die zu analysierende Luft treiben wir durch Eingießen von Wasser in die leere Kochflasche aus dieser heraus uber die erhitzten Kupferspane Dort gibt sie ihren Sauerstoff ab, und den Rückstand messen wir in dem mit dem Gasableitungsrohr verbundenen Meßgefaß, das in einer pneumatischen Wanne steht. Die Kochflasche faßt 120 ccm Ich erhitze nun zunachst mit einigen Spiritusflammen und Bunsenbrennern die Kupferspane, so daß sie auf ihrer ganzen Lange in Rotglut geraten Dann fulle ich ganz langsam, damit der Luftstrom nur mit maßiger Geschwindigkeit uber das Kupfer streicht, die Kochflasche mit Wasser Sie sehen, daß sich das Kupfer an seiner Oberflache schwarzt, ein Zeichen, daß es sich in sein Oxyd verwandelt. Durch das Gasableitungsrohr entweichen nun (außer dem Sauerstoff) alle in der Luft enthaltenen Gase Wenn alle Luft das gluhende Kupfer passiert hat, messen wir, wieviel Gas sich in dem graduierten Zylinder angesammelt hat Wir finden, daß von den 120 Kubik

zentimetern Luft nur noch 95 ccm übrig geblieben sind. Es sind demnach in 120 ccm Luft 25 ccm Sauerstoff enthalten. In Prozente umgerechnet gibt das 20,8 % Sauerstoff. Woraus bestehen nun die übrigen 95 ccm? Prüfen wir das Gas mit unserem brennenden Span. Er erlischt sofort, womit wir festgestellt haben, daß es weder Sauerstoff noch Wasserstoff sein kann. Es ist also ein uns noch nicht bekannter Körper, der wegen seiner Eigenschaft, Flammen auszulöschen und Lebewesen, die in eine Atmosphäre dieses Gases gebracht werden, zu ersticken, **Stickstoff** heißt. Wir können demnach den Stickstoff als ein giftiges Gas bezeichnen, insofern nämlich als lebende Wesen in ihm nach kurzer Zeit zugrunde gehen, müssen aber dabei immer bedenken, daß nicht dem Stickstoff an sich giftige Eigenschaften zukommen, sondern daß er nur giftig wirkt, weil er keinen Sauerstoff enthält. Genau ebenso würde ein luftleerer Raum wirken, ohne daß wir deshalb sagen könnten, daß er giftig sei.

Stickstoff ist ein farb-, geschmack- und geruchloses Gas. Sein spezifisches Gewicht ist 0,96 auf Luft als Einheit bezogen. (Man bezieht die spezifischen Gewichte aller Gase auf Luft und nicht auf Wasser.) Bemerkenswert ist die außerordentlich geringe Neigung des Stickstoffs zur Vereinigung mit anderen Elementen. Daher kommt es, daß wir ihn am häufigsten unverbunden finden, und zwar, wie wir schon wissen, zu etwa 78% in der atmosphärischen Luft. Die Luft ist also keine chemische Verbindung von Sauerstoff und Stickstoff, sondern ein bloßes mechanisches Gemenge dieser beiden Gase. Das erhellt schon daraus, daß wir in der Luft ihre beiden Bestandteile durchaus nicht in dem Verhältnis ihrer Atomgewichte (oder in ganzen Vielfachen[1]) davon) vorfinden, sondern in ganz willkürlichen Mengen. Es ist hier der Ort, noch auf eine Reihe anderer Gase hinzuweisen, die in ihrem chemischen Verhalten dem Stickstoff sehr ähnlich sind und in äußerst geringer Menge in der Luft vorkommen. Die Namen der Gase sind Argon, Neon, Xenon, Krypton und Helium. In einigermaßen erheblichen Mengen kommt überhaupt nur das Argon vor. Die übrigen Gase sind nur in Spuren in der Atmosphäre enthalten. In 1293 g Luft finden sich

Stickstoff	975,80 g
Sauerstoff	299,84 g
Argon	16,76 g
Kohlendioxyd	0,59 g
Wasserstoff	0,01 g
Neon	0,01339 g
Helium	0,00027 g
Krypton	0,00018 g
Xenon	0,00003 g

[1]) Siehe S. 38.

Es muß dabei nochmals betont werden, daß die Luft nur ein mechanisches Gemenge, keine chemische Verbindung dieser Bestandteile ist. Man hat die Begleiter des Stickstoffes dadurch entdeckt, daß man die Beobachtung machte, daß aus atmosphärischer Luft gewonnener Stickstoff immer etwas schwerer war als solcher, den man aus irgendeiner seiner Verbindungen abgeschieden hatte. Dieses Übergewicht rührte eben von den den Stickstoff begleitenden seltenen Gasen her. Man nennt sie auch „Edelgase“, ähnlich wie man auch von edeln Metallen spricht, und zwar deshalb, weil diese Gase einer Anzahl von Gesetzen, die uns auch noch beschäftigen werden, in besonders vollkommener Weise gehorchen.

Wir wollen nun dazu übergehen, die Verbindungen des Stickstoffs mit anderen Elementen zu besprechen. Zuerst betrachten wir den sehr wichtigen Körper, der aus Stickstoff und Wasserstoff zusammengesetzt ist, und den Sie alle unter dem Namen „Ammoniak“ kennen. Damit Sie sehen, wie das Ammoniak zusammengesetzt ist, wollen wir es einmal aus seinen Bestandteilen aufbauen, es also synthetisch darstellen. Ich habe hier eine Mischung aus Eisenfeilspänen und Ätzkali, die beim Erhitzen Wasserstoff entwickelt. In einem zweiten Reagenzglase befindet sich eine Mischung aus Eisenfeile und Salpeter, die beim Erhitzen Stickstoff liefert. Ich schütte nun den Inhalt beider Reagenzgläser zusammen, so daß beim Erwärmen Wasserstoff und Stickstoff gleichzeitig entstehen. Die beiden Gase vereinigen sich dann zu Ammoniak, was sich Ihnen sofort bestätigen wird, wenn Sie an dem Glas, das ich zu diesem Zweck herumgeben werde, riechen wollen. Der charakteristische stechende und zu Tränen reizende Geruch nach Ammoniak ist ganz unverkennbar. An diesem Versuch ist etwas sehr auffallend. Ich sagte Ihnen vorhin, daß der Stickstoff nur eine sehr geringe Neigung besitzt, sich mit anderen Elementen zu vereinigen. Tatsächlich können Sie auch ruhig in einem Zylinder Stickstoff und Wasserstoff in dem richtigen Verhältnis mischen, ohne daß beide sich zu Ammoniak verbinden. Nur in dem Augenblick, in dem die beiden Elemente aus einer anderen Verbindung frei werden, zeigen sie eine erhöhte Reaktionsfähigkeit, und in diesem Augenblick ihrer Entstehung oder, wie der terminus technicus heißt, „in statu nascendi“[1]) gelingt es, sie zu Ammoniak zu vereinigen. Wie sollen wir uns diese merkwürdige Tatsache erklären? Die Erscheinung kommt daher, daß die einzelnen Atome Wasserstoff und Stickstoff in dem Moment ihrer Entstehung sich zu zwei und zwei aneinanderlagern, so daß wir jetzt nicht mehr Atome Wasserstoff von der einfachen Formel H vor uns haben, sondern ein aus 2 Atomen bestehendes Molekül Wasserstoff von der Formel H_2. Da diese Erscheinung der Aneinander-

[1]) Im Augenblick des Freiwerdens

agerung sehr haufig eintritt, hat man gefolgert daß Atome in freiem Zustand uberhaupt nicht bestandig sind, sondern daß sie sich, um xistenzfahig zu sein, irgendwie verandern mussen In vielen Fallen eschieht die Veranderung dadurch, daß sich zwei Atome aneinanderlagern, und in den Fallen, in denen sich die Atome nicht zu großeren Complexen zusammenschließen, mussen wir eben annehmen, daß sie ich auf eine bis jetzt noch unaufgeklarte Weise verandern, so daß sie ebensfahig bleiben Diese Art von frei bestehenden einfachen Atomen ird aber trotzdem Molekul genannt, da wir ja annehmen, daß sei sich rgendwie verandert haben, so daß also diese Überlegung schließlich arauf hinauslauft, daß wir die Existenz von freien Atomen nicht nnehmen, sondern von Molekulen reden, auch dann, wenn der beeftende Komplex nur aus einem Atom besteht Sie erinnern sich vielicht noch der ersten stochiometrischen Berechnung, die wir anstellten Vir berechneten damals, wieviel Eisen wir bei der Zersetzung von 120 g isenoxyd erhalten mussen Die Formel $Fe_2O_3 = 2\,Fe + 3\,O$ lasen ir damals noch Eisenoxyd liefert bei seiner Zersetzung 2 Atome Eisen nd 3 Atome Sauerstoff Nach dem, was wir jetzt wissen, mussen wir nstatt Atome „Molekule sagen, denn sowohl Eisen als Sauerstoff xistieren ja als freie Elemente Als Beispiel der Aneinanderlagerung on Atomen zu freien Molekulen konnen Ihnen die drei uns bis jetzt ekannten Gase dienen Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff in freiem ustand bilden Molekule, die aus zwei Atomen bestehen Ihre Formel t daher O_2 H_2 und N_2 und ihr Molekulargewicht das doppelte des nfachen, fur die gebundenen Elemente geltenden Atomgewichtes iese Annahme ist keine theoretische, sondern laßt sich experimentell eweisen Um eine den Tatsachen vollkommen entsprechende Formel ifzustellen, hatten wir also eigentlich schreiben mussen

$$2\,Fe_2O_3 = 4\,Fe + 3\,O_2$$

Aus dieser Formel ersehen wir sofort, daß das freie Eisen nicht olekule durch Aneinanderlagerung von Atomen sondern durch irgendne Veranderung der einzelnen Atome selbst bildet Wir erhalten lglich 4 veranderte freie Eisenatome, die wir eben, weil sie verandert in mussen, nicht mehr Atome, sondern Molekule nennen Ferner aber ht aus der Formel hervor daß sich die Sauerstoffatome in statu iscendi zu in freiem Zustand bestandigen Sauerstoffmolekulen aneinidergelagert haben Diese Formel haben wir einfach dadurch erhalten, iß wir unsere ursprungliche Reaktionsgleichung verdoppelten Sobald r unsere jetzige Gleichung durch 2 dividieren, erhalten wir wieder isere erste Da nun jeder Chemiker weiß, welche Korper in freiem istand Molekule haben die aus mehreren Atomen zusammengesetzt id, so spart man sich fur gewohnlich die Arbeit eine Reaktionsgleichung

zu verdoppeln. Man schreibt sie vielmehr einfach hin, so wie wir es auch zuerst taten, jeder weiß dann, daß, wenn irgendein Element frei wird, das zweiatomige Molekule bildet, die Reaktionsgleichung eigentlich verdoppelt werden mußte.

Ich furchte fast, daß Sie inzwischen unseren Versuch der synthetischen Darstellung des Ammoniaks etwas aus dem Gedachtnis verloren haben werden. Ich darf daher noch einmal wiederholen, daß wir Ammoniak erhielten durch Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff in statu nascendi. Ein Molekül dieser Verbindung enthalt ein Atom Stickstoff und drei Atome Wasserstoff. Es hat also die Formel NH_3. Ammoniak ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig und etwas leichter als Luft, sein spezifisches Gewicht ist 0,59. Es kann verhaltnismaßig leicht verflüssigt werden. Ein Hauptkennzeichen des Gases ist sein heftiger, durchdringender und zu Tranen reizender Geruch und seine außerordentlich große Löslichkeit in Wasser. Bei 0° nimmt Wasser mehr als das Tausendfache seines Volumens an Ammoniakgas auf, das Wasser dehnt sich dabei auf mehr als sein doppeltes Volumen aus, und daher kommt es, daß die Lösung trotz betrachtlicher Zunahme des absoluten Gewichtes eine Abnahme des spezifischen zeigt, die um so großer ist, je mehr Gas sie enthalt. Das spezifische Gewicht wasseriger Ammoniaklösungen ist bei einem Gehalt an Ammoniak bei

1%	Ammoniak	0,9959	20%	Ammoniak	0,9251
5%	,,	0,9790	30%	,,	0,8976
10%	,,	0,9593	36%	,,	0,8844

Die wasserige Auflösung des Ammoniakgases heißt einfach Ammoniak oder Ammoniumhydroxyd, haufig auch „Salmiakgeist". Dieser Name kommt daher, daß eine Verbindung des Ammoniaks mit Salzsaure den Namen „Salmiak" hat. Die Ethymologie dieser Bezeichnung ist etwas kompliziert, aber „Ammoniak", „Salmiak" und „Salmiakgeist" werden so haufig miteinander verwechselt, daß ich doch kurz darauf eingehen will. „Salmiak" ist ein fester, geruchloser, salzahnlicher Körper, der wahrscheinlich im Altertum mit dem in der Lybischen Wuste in der Nahe des Tempels des Jupiter Ammon vorkommenden Steinsalz verwechselt wurde. Man nannte ihn deshalb „Salz des Ammon", auf lateinisch „Sal ammoniacum", und aus dieser Bezeichnung entstand der heute gebrauchliche Name „Salmiak". Aus dem Salmiak, der eine Verbindung des Ammoniakgases mit Salzsaure ist, laßt sich das Ammoniak leicht frei machen. Man brachte daher seine wasserige Auflosung in Beziehung zu dem Salmiak und nannte sie „Salmiakgeist".

Wir konnen an der wasserigen Auflösung des Ammoniakgases noch eine sehr hervorstechende Eigenschaft feststellen, namlich die, daß sie rotes Lackmuspapier intensiv blaut, also stark alkalisch reagiert. Wir

erinnern uns, daß wir gelegentlich der Besprechung der Entstehung von Säuren darauf hinwiesen, daß diese Art von Verbindungen durch Vereinigung eines wasserfreien Körpers, den wir Anhydrid nannten, mit Wasser entstehen. Ähnlich denken wir uns auch die Entstehung von Laugen. Man kann zeigen, daß vollkommen trockenes Ammoniak vollkommen trockenes Lackmuspapier nicht im geringsten beeinflußt. Erst in dem Augenblick, in dem Wasser dazu kommt, beginnt die Reaktion. Aus der Analogie, die dieses Verhalten mit dem eines Säureanhydrids bildet, und daraus, daß bei der Lösung von Ammoniak in Wasser Wärme frei wird, folgern wir, daß gasförmiges Ammoniak gewissermaßen ein „Laugenanhydrid" ist, und daß bei seinem Zusammentreffen mit Wasser ebenso wie bei den Säuren eine chemische Verbindung mit Wasser stattfindet. Das Auftreten von Wärme ist eine starke Stütze für diese Annahme, da wir wissen, daß bei chemischen Verbindungen stets Wärme frei wird. Die Reaktionsgleichung, nach der sich die Vereinigung mit Wasser vollzieht, lautet: $NH_3 + H_2O = NH_4OH$. Es ist zunächst nicht ersichtlich, warum wir gerade NH_4OH und nicht einfach NH_5O schreiben. Wir tun es, weil man festgestellt hat, daß die Atomverbindung OH, die für sich nicht existiert, die alkalischen Eigenschaften eines Körpers hervorruft. Wir kommen später noch eingehender darauf zurück und wollen uns einstweilen nur merken, daß man dadurch, daß man in einer Formel die Gruppe OH gesondert schreibt, die alkalischen Eigenschaften der betreffenden Verbindung zum Ausdruck bringt.

Ich möchte Ihnen nun noch die große Löslichkeit des Ammoniaks in Wasser und die alkalische Reaktion der Lösung durch einen Versuch zeigen. Bis in die Mitte einer Kochflasche führt ein beiderseits spitz ausgezogenes Glasrohr (Fig. 14.). Die nicht in der Flasche befindliche Spitze ist zugeschmolzen. Ich fülle nun zunächst die Kochflasche mit Ammoniakgas, indem ich das aus kochendem starken Salmiakgeist entweichende Gas durch eine bis auf den Boden der Flasche reichende Glasröhre einleite. Ich halte während des Füllens die Flasche mit der Mündung nach unten, weil Ammoniakgas leichter ist als Luft. Über Wasser kann ich das Gas deshalb nicht auffangen, weil es sich dann sofort auflösen würde.

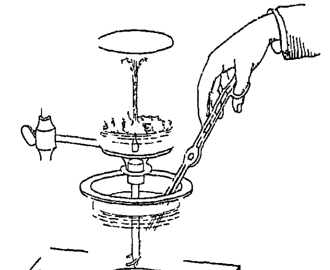


Fig. 14.
Löslichkeit des Ammoniakgases in Wasser.

Durch ein unter die Mündung gehaltenes feuchtes Stück Lackmuspapier erkenne ich, wann die Flasche gefüllt ist. Ich verschließe sie nun schnell mit einem einfach durchbohrten Kork, durch den die

vorhin beschriebene Glasröhre führt, und hange sie umgekehrt, mit der Mundung nach unten, in einen Ring, der an einem Stativ befestigt ist Die zugeschmolzene Spitze lasse ich in Wasser tauchen, das durch etwas Lackmustinktur und einen Tropfen Schwefelsaure rot gefärbt ist. Sobald ich nun die Spitze abbreche, steigt das Wasser zunachst langsam in der Röhre empor, wenn es im Innern der Kochflasche mit dem Ammoniakgas in Beruhrung kommt, löst es so viel davon auf, daß eine Druckverminderung stattfindet, der zufolge das Wasser in Form eines Springbrunnenstrahles emporgesaugt wird Der sich dabei bildende Salmiakgeist färbt die rote Lackmustinktur blau, womit also gleichzeitig der Beweis erbracht ist, daß die wasserige Auflösung des Ammoniakgases alkalisch reagiert

Das Ammoniak und eine ganze Reihe spater zu besprechender Verbindungen des Stickstoffs besitzen einen großen Wert für die Landwirtschaft, denn Stickstoff ist ein Körper, dessen alle Pflanzen zu ihrem Wachstum dringend bedurfen Das Leben ist uberhaupt in hohem Grade an das Vorhandensein von Stickstoff geknüpft, da er ein wesentlicher Bestandteil der außerordentlich kompliziert zusammengesetzten Verbindungen ist, die wir als die Trager der Lebensvorgange im pflanzlichen und tierischen Organismus betrachten müssen Das Eiweiß und das Protoplasma, jener leider noch sehr wenig erforschte Stoff, aus dem die „Zellen", die kleinsten Bausteine der Körper aller Lebewesen, bestehen, enthalten erhebliche Mengen von Stickstoff Es ist deshalb ganz klar, daß alle Organismen zu ihrem Wachstum Stickstoff haben mussen Menschen und Tiere nehmen ihn mit der Nahrung ein, die Pflanzen beziehen ihn aus dem Boden Wie sie es fertig bringen, den Stickstoff, der doch nur höchst ungern eine Verbindung eingeht, in einen Körper zu verwandeln, den sie zu ihrem Wachstum brauchen, war lange Zeit hindurch ganz unbekannt Jetzt weiß man, daß in der Erde Bazillen leben, die die Fahigkeit haben, im Innern ihres Körpers durch ihre Lebenstatigkeit Stickstoff mit Sauerstoff zu vereinigen Wir können uns das etwa so vorstellen, daß diese Bazillen Luft einatmen und den in ihr enthaltenen Stickstoff und Sauerstoff in ihrem Körper auf eine uns noch nicht genugend bekannte Weise chemisch vereinigen, so daß sie nicht mehr Luft, sondern ein „Stickstoffoxyd" ausatmen Das vereinigt sich dann mit einigen anderen in der Erde enthaltenen Stoffen, etwa mit dem Kalium, und eine solche Verbindung von Stickstoff, Sauerstoff und Kalium ist z B der bekannte Salpeter Der Salpeter ist in Wasser sehr leicht löslich, und in dieser gelösten Form gelangt der Stickstoff durch die Wurzeln in die Pflanze Dort wird er dann gewissermaßen verdaut, d. h in Eiweiß oder dem Eiweiß verwandte Körper umgesetzt und so zum Aufbau der Pflanze benutzt Da Tiere keine Organe besitzen, um den Luftstickstoff direkt zu verwerten oder, wie man meistens sagt, zu

„assimilieren", müssen sie eben die Assimilationsarbeit von anderen besorgen lassen. Indem Tiere Pflanzen fressen, führen sie den von den Pflanzen bereits assimilierten Stickstoff in ihren Körper ein, und dort wird er wieder zum Aufbau anderer komplizierter Verbindungen verwandt, die für den Tierkörper notwendig sind. Dadurch, daß Menschen Fleisch essen, führen sie ebenfalls Stickstoff in Form von Eiweiß und Muskelsubstanz in ihren Körper ein, aber die Nutzbarmachung des Luftstickstoffes besorgen nur die Pflanzen. Wenn ein Feld oder ein Acker einige Zeit bebaut wird, dann verliert er allmählich seinen Gehalt an Stickstoffverbindungen. Das gibt sich dadurch zu erkennen, daß die Pflanzen schlecht gedeihen und nur spärlich Früchte tragen. In diesem Fall muß man der Erde künstlich neuen Stickstoff zuführen. Das geschieht dadurch, daß man sie mit leicht löslichen Stickstoffverbindungen, wie z. B. Salpeter, vermischt. An Stelle von Salpeter oder Ammoniakverbindungen verwendet man oft auch tierische Exkremente, die ebenfalls stickstoffhaltig sind. Man nennt das bekanntlich Düngen, und Sie werden nun verstehen können, welchen ungeheuren Wert Stickstoffpräparate als künstliche Düngemittel besitzen. Man hat berechnet, daß, wenn es gelänge, den über einem Hektar (10 000 qm) Land lagernden atmosphärischen Stickstoff in Salpeter zu verwandeln und damit in eine für Pflanzen genießbare Form zu bringen, er dann 30 000 000 Mark wert wäre. Sie können sich denken, daß es nicht an Versuchen zur Nutzbarmachung des atmosphärischen Stickstoffs gefehlt hat. Aber die meisten scheiterten an der Trägheit, die er gegenüber anderen Elementen zeigt. Einen der Versuche kann ich Ihnen hier vorführen. Sie erinnern sich noch, daß wir Magnesiumdraht verbrannten und dabei die starke Lichtentwicklung sowie die Bildung des weißen Beschlages von Magnesiumoxyd beobachteten. Es war der erste Versuch, den ich Ihnen zeigte, um Ihnen den Unterschied zwischen Physik und Chemie klar zu machen. Heute kann ich Ihnen sagen, daß bei der Verbrennung des Magnesiums nicht nur Magnesiumoxyd entsteht, sondern daß nebenbei auch noch geringe Mengen einer Verbindung von Magnesium und Stickstoff gebildet werden, die die Formel Mg_3N_2 haben. Dieses Stickstoffmagnesium reagiert nun mit Wasser derart, daß sich Ammoniak, Magnesiumoxyd und Wasser bilden. Der Vorgang verläuft nach folgender Reaktionsgleichung: $Mg_3N_2 + 6\,H_2O = 2\,NH_4OH + 3\,MgO + H_2O$. Ich kann Ihnen leicht zeigen, daß wir auf diese Weise den Luftstickstoff an das Magnesium binden können. Hier habe ich ein Gramm Magnesiumdraht zu einem Bündel zusammengedreht, das ich jetzt mit einem Bunsenbrenner entzünde und verbrennen lasse. Es hinterbleibt ein weißer Rückstand von Magnesiumoxyd und Stickstoffmagnesium. Ich schütte ihn jetzt in ein Reagenzglas und koche ihn einige Sekunden mit Wasser aus. Ein Streifen rotes Lackmuspapier, den ich über die Mündung des Glases

halte, wird deutlich geblaut, und auch durch den Geruch wird es Ihnen möglich sein, das Ammoniak zu erkennen Das ware also ein Weg zur Nutzbarmachung des Luftstickstoffs, leider ist aber das Magnesium recht teuer und die Ausbeute an Stickstoffmagnesium sehr gering, so daß das Verfahren alles eher als lohnend ist[1])

Ich deutete Ihnen schon vorhin an, daß es auch Verbindungen des Stickstoffs mit dem Sauerstoff gibt Man kennt sogar eine ganze Anzahl, und ich will sie Ihnen wenigstens nennen Stickstoff bildet mit Sauerstoff Verbindungen von der Formel: N_2O_5 Stickstoffpentoxyd, NO_2 Stickstoffdioxyd, N_2O_3 Stickstoffsesquioxyd, NO Stickoxyd und N_2O Stickoxydul. Ich gebe Ihnen die Formeln alle an, weil wir an ihnen verschiedenes lernen können Erstens zeigen sie Ihnen, daß es auch mehrere Oxyde von einem und demselben Körper geben kann, die sich durch einen verschieden großen Gehalt an Sauerstoff voneinander unterscheiden Wieviele Atome Sauerstoff im Molekul enthalten sind, wird durch eine entsprechende Silbe angedeutet, die man zwischen den Namen des betreffenden Elementes und das Wort Oxyd einfugt So bedeutet „mono“ ein Atom, „di“ 2, „tri“ 3, „tetra“ 4, „penta“ 5, „sesqui“ oder „hexa“ 6 und „hepta“ 7 Atome Sauerstoff Anstatt Monoxyd sagt man meist nur „Oxyd“, und diejenige Oxydationsstufe eines Körpers, die am wenigsten Sauerstoff enthalt, nennt man auch „Oxydul“, die höchste Oxydationsstufe wird auch als „Peroxyd“ oder, wie wir schon vom Wasserstoff her wissen, als „Superoxyd“ bezeichnet.

Das zweite, was uns die Formeln zeigen, ist die Tatsache, daß sich Elemente nicht nur in den Verhaltnissen ihrer Atomgewichte miteinander verbinden, sondern auch in ganzen Vielfachen davon Wir erwahnten das ja schon gelegentlich der Besprechung der Atomgewichte; aber das Beispiel der verschiedenen Stickstoffoxyde ist sehr geeignet, es uns noch einmal in Erinnerung zu rufen So finden wir z B. im Stickstofftrioxyd 2 mal 14 Teile Stickstoff mit 3 mal 16 Teilen Sauerstoff vereinigt, das Stickstoffpentoxyd setzt sich zusammen aus 2 mal 14 Teilen Stickstoff und 5 mal 16 Teilen Sauerstoff usw Das Gesetz, daß auch Vereinigung der Elemente in ganzen Vielfachen ihrer Atomgewichte möglich ist, nennt man das Gesetz der „multiplen Proportionen“[2])

Obwohl alle Stickstoffoxyde sehr interessant sind, wollen wir doch nur auf einige naher eingehen, die auch fur die Praxis von

[1]) Man hat noch eine Anzahl anderer Korper gefunden, die bei hoherer Temperatur atmospharischen Stickstoff zu binden imstande sind, das am meisten versprechende Verfahren ist wohl die Verwendung von Bariumcarbid als stickstoffbindende Substanz (Bariumcarbid ist ein Korper, der sehr nahe mit dem Calciumcarbid verwandt ist, das zur Erzeugung des Acetylengases dient) Hierbei wird der gebundene Stickstoff nicht in Ammoniak ubergefuhrt, sondern er verbindet sich direkt mit dem Bariumcarbid zu Cyanbarium

[2]) Multipel heißt vielfach, und Proportion heißt Verhaltnis

Bedeutung sind. Das erste der Oxyde, das uns eingehender beschäftigen soll, ist das Stickstoffpentoxyd, N_2O_5. Es stellt in reinem Zustand farblose, glänzende Krystalle dar, die die Form eines etwas verschobenen Prismas haben. Die Krystalle schmelzen aber schon bei der sehr niedrigen Temperatur von 29° über Null zu einer Flüssigkeit, die bereits bei etwa 50° siedet und sich dabei teilweise in ihre Bestandteile spaltet. Selbst in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt, zersetzt sich das Pentoxyd mit der Zeit, wobei fast stets Explosion eintritt. Das sind aber alles nicht die Tatsachen, wegen deren uns diese Verbindung wichtig ist. Sie ist es vielmehr deshalb, weil sie sich mit Wasser direkt zu Salpetersäure vereinigt. Stickstoffpentoxyd ist also das Anhydrid der Salpetersäure und wird deshalb auch mitunter Salpetersäureanhydrid genannt. Das Molekül der Salpetersäure besteht aus einem Atom Wasserstoff, einem Atom Stickstoff und drei Atomen Sauerstoff. Salpetersäure hat also die Formel HNO_3. Ihre Bildung aus dem Anhydrid und Wasser verläuft nach der Reaktionsgleichung $N_2O_5 + H_2O = 2\,(HNO_3)$[1].

Salpetersäure ist eine farblose Flüssigkeit von stark saurem Geschmack und einem spezifischen Gewicht von 1,56 bei 0°. Ihr Siedepunkt ist 86° bei 760 mm Barometerstand. Sie mischt sich unter Erwärmung in jedem Verhältnis mit Wasser und besitzt auch noch in stark verdünntem Zustand die Fähigkeit, organische Stoffe wie z. B. Haut, Haare und Nägel intensiv gelb zu färben. Schon das Tageslicht, noch mehr aber Staub übt eine zersetzende Wirkung auf die Säure aus, dergestalt, daß sie sich in Stickstoffdioxyd, Wasser und Sauerstoff spaltet: $4\,HNO_3 = 4\,NO_2 + 2\,H_2O + O_2$. Da bei dieser Zersetzung gasförmige Produkte entstehen, die natürlich einen viel größeren Raum einnehmen als die Flüssigkeit, so kann es vorkommen, daß die Gefäße, die starke Salpetersäure enthalten und im Licht stehen bleiben, zersprengt werden. Dasselbe kann eintreten, wenn die Säure durch Staub verunreinigt wird; die Nutzanwendung hieraus ergibt sich von selbst.

Eine zweite Oxydationsstufe von praktischer Bedeutung ist das Stickstoffoxydul, N_2O, das auch Lachgas genannt wird. Mit diesem Namen dürfte einigen unter Ihnen schon die Erinnerung an das Verwendungsgebiet dieser Verbindung in der unerfreulichen Gestalt des zahnärztlichen Operationsstuhles aufdämmern. Das Stickstoffoxydul wurde nämlich früher von Zahnärzten als Betäubungsmittel verwandt. Es zeigt in vielem die Eigenschaften des Sauerstoffs, so unterhält es die Verbrennung brennbarer Körper und Kohle, Schwefel, Eisen, Phosphor und Magnesium verbrennen in ihm mit ähnlichem Glanz wie in reinem Sauerstoff. Das kommt daher, daß Stickoxydul bei höherer

[1]) Der Ausdruck HNO_3 ist hier in eine Klammer gesetzt, um anzudeuten, daß sich die 2 auf den Ausdruck HNO_3, nicht nur auf das H bezieht.

Temperatur in seine beiden Bestandteile zerfallt, so daß dann wirklich freier Sauerstoff vorhanden ist $2 N_2O = 2 N_2 + O_2$ Aus demselben Grund bildet Stickstoffoxydul, im richtigen Verhaltnis mit Wasserstoff gemischt, ein dem Knallgas ahnliches explosives Gemisch Ein Unterschied vom Sauerstoff besteht darin, daß es nicht geruch- und geschmacklos ist wie dieser, sondern eigentümlich, aber nicht unangenehm riecht und schmeckt Sein spez Gewicht ist 1,53.

Ich weiß wohl, daß ich die Salpetersaure nur sehr unvollkommen besprochen habe, da ich fast nur ihre physikalischen Eigenschaften erwahnt habe Um die chemischen aber vollkommen zu verstehen, mussen wir uns erst einmal noch genauer mit den Begriffen Saure, Lauge, Neutralisation usw beschaftigen Wir werden deshalb im nachsten Vortrag wieder etwas Theorie treiben mussen

Fünfter Vortrag.

Ionen — Wertigkeit — Äquivalenz — Elektronen — Valenzen — Elektrolytische Dissoziation — Saure und basische Salze — Chemische Eigenschaften der Salpetersaure — Stickstoffdioxyd

Sie haben im Verlauf dieser Vortrage einige Zersetzungsversuche gesehen, bei denen wir als zersetzende Kraft die Elektrizitat benutzten Wir sind dann schon etwas tiefer in die Probleme der Chemie eingedrungen, so daß Sie sich jetzt auch unter Atomen und Molekülen etwas vorstellen können Wir wollen uns deshalb heute zunachst mit der Frage beschaftigen wie sollen wir uns die Spaltung eines Moleküls in seine Bestandteile mittels der Elektrizitat erklaren? Ich darf vielleicht, ehe wir an die Beantwortung der Frage selbst gehen, einige Worte über die Elektrizitat selbst vorausschicken Was Elektrizitat ist, wissen wir nicht; wir wissen nur, daß sie eine Kraft, eine Energieform ist Das folgt daraus, daß wir zu ihrer Erzeugung Arbeit aufwenden mussen, und daraus, daß Elektrizitat selbst auch wieder Arbeit leisten kann — ein neuer Beweis für die Tatsache, daß nichts auf der Welt verloren geht, sei es nun Materie oder Energie Was wir aber als „Elektrizitat" durch unsere Telegraphendrahte oder durch die Faden unserer Glühlampen leiten, das wissen wir noch nicht Es gibt ja wohl eine ganze Reihe Theorien, die das Wesen der Elektrizitat erklaren sollen, aber es sind eben nur Theorien Wir wollen trotzdem spater eine oder die andere davon kennen lernen, vorderhand genuge es uns, zu wissen, daß wir die Fortpflanzung der Elektrizitat durch Metalldrahte als eine Art „Fließen" auffassen konnen Deshalb spricht man auch von dem elektrischen Strom Der Strom kann aber nur dann fließen, wenn er sich in einem vollkommen geschlossenen Kreis bewegen

kann. Nehmen wir z. B. eine elektrische Bahn. Der Strom fließt von der Maschine im Elektrizitätswerk durch die Oberleitung, an der der Kontaktbügel des Wagens schleift. Dann geht er durch den Kontaktbügel und den Regulierapparat, den der Wagenführer handhabt, in den Motor und von da durch die Wagenräder und die Schienen wieder zu der Maschine im Elektrizitätswerk zurück. Sie sehen, daß das ein vollkommener Kreislauf ist, sobald Sie den Kreis dadurch „öffnen“ würden, daß Sie z. B. eine der nach dem Elektrizitätswerk führenden Schienen entfernten, wäre der Strom unterbrochen, und der Wagen bliebe stehen. Setzen Sie die Schiene wieder ein, so stellen Sie damit die Rückleitung wieder her, Sie „schließen“ den Stromkreis und der Wagen wird wieder fahren.

Ebenso finden Sie einen Stromkreis bei unserem Apparat zur Zersetzung des Wassers, den ich Ihnen hier noch einmal aufgestellt habe (S. Abb. S. 6.). Der Strom geht von der Batterie aus durch den einen Draht nach dem Platinblech in der Flasche, von da durch das Wasser nach dem anderen Platinblech und durch den zweiten Draht nach der Batterie zurück. Einen Körper, durch den Elektrizität durchgeht, nennt man Elektrizitätsleiter, ein Körper, durch den Elektrizität nicht durchgeht, heißt Isolator. Sowohl die beiden Drähte als die Platinbleche und das Wasser unseres Apparates sind also Leiter, während z. B. der die Flasche verschließende Gummistopfen und die grüne Baumwolle, mit der die Drähte umsponnen sind, Isolatoren sind. An den Leitern wird Ihnen sofort ein großer Unterschied auffallen. Es gibt nämlich solche, die bei dem Durchgang der Elektrizität chemisch verändert werden, wie hier das Wasser, und solche, die im selben Fall keine chemische Veränderung erleiden, wie die beiden Drähte und die Platinbleche. Leiter, die nicht verändert werden, nennt man Leiter erster Klasse, die anderen heißen Leiter zweiter Klasse. Leiter erster Klasse sind alle Metalle, solche zweiter Klasse alle Säuren und Laugen sowie Salze in geschmolzenem Zustand oder wässeriger Lösung. Die Tatsache, daß Leiter zweiter Klasse durch den elektrischen Strom zersetzt werden, erklärt man sich folgendermaßen: man nimmt an, daß jedes Atom eines Elementes sich in einem bestimmten elektrischen Zustand befindet, daß es positiv oder negativ geladen ist. Sie werden sich wahrscheinlich hierunter nicht allzuviel vorstellen können, und leider mangelt es uns an Zeit, uns näher mit den Begriffen positiver und negativer Elektrizität zu beschäftigen. Um Ihnen wenigstens annähernd eine Anschauung von der Sache zu geben, stellen Sie sich vor, daß positive und negative Elektrizität eigentlich dasselbe, d. h. beides Elektrizität ist. Ein Unterschied zwischen beiden besteht nur darin, daß sie sich zusammen zu Null ergänzen: ein positiv elektrischer Körper, dem man negative Elektrizität zuführt, wird unelektrisch, weil sich die beiden entgegen-

gesetzten Elektrizitaten gegenseitig aufgehoben, neutralisiert haben Wir haben also wieder denselben Gegensatz wie zwischen ja und nein, plus und minus, Saure und Lauge Wie man feststellt, ob ein elektrischer Körper positiv oder negativ geladen ist, interessiert uns hier nicht Das einzige, das wir uns merken müssen ist, daß Körper, die mit denselben Elektrizitaten geladen sind, sich abstoßen und solche, die mit verschiedenen Elektrizitaten geladen sind, sich anziehen Das ist ja klar, da positive und negative Elektrizitat immer das Bestreben haben, sich auszugleichen Diese Erscheinung kann ich Ihnen bei dem Magnetismus zeigen Was bei der Elektrizitat positiv und negativ ist, ist bei dem Magnetismus Nord- und Sudmagnetismus Sie sehen hier eine Magnetnadel vor sich, deren eines Ende nord-, deren anderes südmagnetisch ist. Die Enden eines Magneten, an denen der Magnetismus konzentriert ist, nennt man Pole und spricht demnach von einem Nord- und einem Sudpol Wenn ich nun dem Nordpol der Magnetnadel den Nordpol des Magneten nahere, den ich in der Hand habe, so sehen Sie, wie die Nadelspitze vor dem gleichnamigen Pol flieht, sie wird also abgestoßen Drehe ich den Magnetstab herum, so daß sich nun sein Sudpol gegenüber dem Nordpol der Nadel befindet, so wird die Spitze angezogen Daher der Satz: Gleiche magnetische Pole stoßen sich ab, ungleichnamige ziehen sich an Genau dasselbe findet auch bei positiver und negativer Elektrizitat statt Wenden wir nun das eben Gehörte auf die Zersetzung durch den elektrischen Strom an· jedes Atom eines Elementes ist von Natur aus mit einer bestimmten Menge Elektrizitat geladen Einige sind positiv elektrisch, andere negativ Wenn sich nun Atome zu einem Molekul einer Verbindung vereinigen, so ist es einleuchtend, daß dann die eine Art Atome positiv, die andere negativ elektrisch sein muß Nehmen wir z B die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser Daraus, daß diese beiden Atomarten uberhaupt das Bestreben haben, sich miteinander zu verbinden (wie wir wissen, erfolgt die Vereinigung bei höherer Temperatur momentan), geht schon hervor, daß sie entgegengesetzt elektrisch sein mussen Denn waren sie gleichnamig geladen, so würden sie sich ja abstoßen Es muß also entweder das Wasserstoffatom eine positive Ladung mit sich fuhren und das Sauerstoffatom eine negative, oder umgekehrt Welche Annahme die richtige ist, laßt sich leicht entscheiden Wir haben gesehen, daß sich bei der elektrolytischen Zersetzung des Wassers der Wasserstoff an der negativen Elektrode abscheidet („Elektroden“ nennt man die Stellen, an denen der metallische Leiter unterbrochen ist, und zwischen denen die Flüssigkeit die Verbindung herstellt, bei unserem Apparat sind also die Platinbleche die Elektroden Diejenige Elektrode, an der der Strom, von der Batterie kommend, in die Flussigkeit eintritt, ist die positive, die, an der er die Flussigkeit wieder verlaßt und nach der Batterie zuruck-

geht, die negative.) Aus diesem Verhalten des Wasserstoffs müssen wir den Schluß ziehen, daß er positive Elektrizität mit sich führt. Die positiven Wasserstoffatome werden dann von der negativen Elektrode angezogen, kommen an ihr mit negativer Elektrizität in Berührung, so daß sich nun die beiden Elektrizitäten ausgleichen können. Die positive Elektrizität des Atoms und die negative der Elektrode geben zusammen null, mit anderen Worten: an der negativen Elektrode verliert das positive Wasserstoffatom dadurch seine Ladung, daß es eine gleich große Menge negativer Elektrizität von der Elektrode verbraucht. Und dieses nun unelektrische Wasserstoffatom vereinigt sich dann in statu nascendi mit einem zweiten zu dem uns bekannten Molekül freien Wasserstoffs von der Formel H_2. Mit dem Sauerstoff, der also negativ geladen sein muß, spielt sich genau das gleiche an der positiven Elektrode ab. Wir erkennen hieraus zweierlei: erstens einmal muß es zwei Sorten von Atomen geben: solche mit elektrischer Ladung und solche, die sie abgegeben haben, also unelektrisch sind. Zweitens können wir die „Sortierung" der geladenen Atome durch den Strom, die sich uns als Zersetzung bemerkbar macht, auffassen als eine *Wanderung* dieser Atome nach den beiden Elektroden hin: die positiven gehen mit dem positiven Strom nach der negativen Elektrode, die negativen nach der positiven Elektrode. Eben weil diese elektrisch geladenen Atome mit dem Strom wandern, hat ihnen der berühmte Physiker Faraday den Namen *Ionen* gegeben, auf Deutsch: das Wandernde. Man spricht also von positiven oder Kat-Ionen (nach der Kathode) und negativen oder An-Ionen (nach der Anode wandernden). Man bezeichnet sie durch das Symbol des betreffenden Elementes und einen rechts oben hingesetzten Punkt, falls sie positiv, und einen Apostroph, falls sie negativ geladen sind. Ein Wasserstoffion heißt folglich $H^{\cdot}$, ein Sauerstoffion O''. Die zwei Apostrophe an dem Sauerstoffatom kommen daher, daß ein Sauerstoffatom zur Neutralisation seiner negativen Ladung *zwei* positive Wasserstoffatome braucht. Die Ladung des Sauerstoffatoms muß also doppelt so groß sein als die eines Wasserstoffatoms, denn das elektrisch neutrale Wasser hat die Formel H_2O und nicht HO. Wir kommen so zu dem sehr wichtigen Begriff der *Wertigkeit* der Elemente. Diejenigen, die, um eine elektrisch neutrale Verbindung zu bilden, ein Atom Wasserstoff brauchen, nennt man einwertig, diejenigen, die wie der Sauerstoff zwei Atome eines einwertigen Elementes brauchen, heißen zweiwertige Elemente, und so geht es weiter bis zu sieben und noch mehrwertigen Elementen. Wir können nun behaupten, daß erstens alle Elemente in der Art gegeneinander austauschbar sind, daß z. B. 4 Atome eines einwertigen Elementes gleichwertig sind einem Atom eines vierwertigen, 6 Atome eines zweiwertigen 4 Atomen eines dreiwertigen usw. Anstatt gleichwertig sagt man meist äquivalent.

was dasselbe heißt. So ist also ein Atom Sauerstoff äquivalent zwei Atomen Wasserstoff, drei Atome Wasserstoff äquivalent einem Atom des dreiwertigen Stickstoffs usw. Wir werden auf den Ersatz eines Elementes durch ein anderes von derselben Wertigkeit oder die entsprechende Anzahl Atome eines anderswertigen Elementes noch bei der Entstehung der Salze zurückkommen. Vorderhand handelte es sich nur darum, Sie mit dem Begriff der Wertigkeit und der Gleichwertigkeit überhaupt bekannt zu machen. Das zweite, was aus der Wertigkeit folgt, ist, daß die Elektrizität sozusagen in lauter gleich große Teilchen eingeteilt sein muß. Je nachdem ein Atom ein- oder mehrwertig ist, haften ihm ein oder mehrere dieser kleinsten Elektrizitätsteilchen an, die man Elektronen nennt. Daß die Elektronen alle dieselbe Größe haben müssen, ist nur die logische Folgerung aus folgender Tatsache. Ein Strom, der so stark ist, daß er in einer Sekunde 1 g Wasserstoff abscheidet, wird in derselben Zeit 8 g Sauerstoff, 28 g Eisen, 16 g Schwefel usw. abscheiden. 1 g Wasserstoff ist aber das Atomgewicht des Wasserstoffs in Gramm oder, wie man gewöhnlich sagt, ein Grammatom. (Ein Grammatom Schwefel wäre demnach 32 g, ein Grammatom Eisen 56 g, mit einem Wort immer das Atomgewicht des betreffenden Elements in Grammen.) Und nun können wir die merkwürdige Beobachtung machen, daß für jedes Grammatom Wasserstoff genau die äquivalente Menge irgendeines anderen Elementes abgeschieden wird. Der Sauerstoff ist zweiwertig, folglich ist ein Grammatom, d. h. 16 g Sauerstoff äquivalent zwei Grammatomen Wasserstoff. Einem Grammatom Wasserstoff sind deshalb nur 8 g Sauerstoff, das ist ein halbes Grammatom, äquivalent. Ebenso verhält es sich mit dem Eisen und dem Schwefel, die beide zweiwertig sind. Ein Milligrammatom Wasserstoff, also 1 Milligramm dieses Elementes nennt man „eine Valenz". Die einer Valenz Wasserstoff äquivalente Valenz eines anderen Elementes findet man also dadurch, daß man das Atomgewicht des betreffenden Elements durch seine Wertigkeit dividiert. Die hierbei erhaltene Zahl in Milligrammen ist die einer Valenz Wasserstoff äquivalente Valenz des anderen Elementes. Und nun können wir unsere Beobachtung einfach so ausdrücken, daß wir sagen: eine gegebene Elektrizitätsmenge macht stets dieselbe Menge Valenzen an den Elektroden frei, ganz einerlei, um welche Stoffe es sich handelt. Wenn das aber so ist, dann muß auch für jede einzelne Valenz eine ganz bestimmte, stets gleiche, Elektrizitätsmenge an den Elektroden verfügbar sein, die die Ladung der Valenz neutralisiert. Die kleinste elektrische Ladung haben nun offenbar die Atome einwertiger Elemente, so daß wir in der Ladung eines einwertigen Atoms notwendig eine Art „Elektrizitätsatom" erblicken müssen, das heißt die kleinste elektrische Ladung, die wir uns noch existenzfähig denken. Ein dreiwertiges Atom vereinigt dann drei solcher Elektrizitätsatome

auf sich usw. Ich sagte Ihnen schon, daß man diese Elektrizitätsatome Elektronen genannt hat, und es gibt sogar Theorien über das Wesen der Elektrizität, die ihnen die Möglichkeit zusprechen, von den Atomen, zu denen sie gehören, gesondert zu existieren und als solche freie Elektronen eben die Elektrizität in der uns geläufigen Form darzustellen.

Nun kommt aber noch eine große Hauptsache. Sie wissen, daß man das elektrisch geladene Atom Ion nennt. Wir hatten bisher angenommen, daß durch die Wirkungen der Elektrizität, die wir durch einen Leiter zweiter Klasse leiten, die Spaltung dieses Leiters in seine Ionen bewirkt wird. Das ist aber nicht so, sondern rein die Auflösung des betreffenden Stoffes bewirkt schon seine Spaltung in Ionen. Man nennt diesen Spaltungsvorgang Dissoziation und sagt daher, daß durch die Auflösung eines Körpers in Wasser, manchmal auch durch seine Erhitzung, die Dissoziation in seine Ionen bewirkt wird. Meist aber handelt es sich um Auflösung. Wir wollen uns das noch an einem Beispiel klarmachen und verwenden dazu das Kochsalz. Dieser Körper hat die Formel NaCl, er ist also eine Verbindung von einem Atom des Metalles Natrium mit einem Atom Chlor. Das feste Kochsalz ist gar nicht dissoziiert, das heißt: dadurch, daß in jedem Molekül ein einwertiges Atom des negativen Chlors mit einem einwertigen Atom des positiven Natriums verbunden ist, ist der elektrische Zustand des ganzen Moleküls neutral. Es ist weder positiv noch negativ, denn beide Elektrizitäten haben sich gegenseitig neutralisiert. Festes Kochsalz enthält also nur normale Moleküle. Ganz anders wird die Sache aber, wenn wir Kochsalz in Wasser auflösen. Dann dissoziiert es, indem sich freie Chlor- und freie Natriumionen bilden. Wir hätten also dann die „Dissoziationsgleichung": $NaCl = Na^{\cdot} + Cl'$. Es ist aber damit gar nicht gesagt, daß nun das ganze vorhandene Kochsalz nach der Gleichung dissoziieren muß. In Wirklichkeit bleibt ein Teil der Kochsalzmoleküle unverändert. In einer Lösung, die im Liter 58 g Kochsalz gelöst enthält, sind die Moleküle zu etwa 68% dissoziiert. Das heißt: von 100 Molekülen sind 68 in Ionen gespalten.

Worin besteht denn aber nun die Arbeit, die der elektrische Strom bei der Zersetzung eines Leiters zweiter Klasse leistet? Die Spaltung in Ionen bewirkt er ja gar nicht, also was tut er sonst? Daß er eine Arbeit leisten muß, geht daraus hervor, daß bei jeder elektrolytischen Zersetzung Strom verbraucht wird, also muß er doch für irgend etwas verbraucht werden. Die Antwort auf diese Frage haben wir eigentlich schon gegeben, als wir sagten, daß wir eine elektrolytische Zersetzung als eine Wanderung der Ionen auffassen können. Die Ionen wandern aber nicht von selbst, sondern die Kraft dazu gibt ihnen eben der elektrische Strom. Die Verschiebung der Ionen ist also die erste Arbeit,

die er leistet Dazu kommt noch, daß die Neutralisation der elektrischen Ladung der Atome auch wieder einen Aufwand von Energie erfordert, also auch wieder eine geleistete Arbeit ist Wir können uns diese Neutralisation so vorstellen, daß die Ladung der Elektrode die entgegengesetzte des Ions an sich reißt und dadurch das Ion in ein Atom verwandelt Wie groß die Arbeit des Ansichreißens ist, hangt davon ab, wie fest das Ion seine Ladung halt Das ist bei verschiedenen Ionen verschieden Man sagt die *Haftintensitat* der elektrischen Ladung ist bei verschiedenen Ionen verschieden Übereinstimmend ist nur, daß eine gegebene Elektrizitatsmenge immer ein und dieselbe Menge Valenzen an den Elektroden frei macht Welche Stoffe es sind, ist dabei gleichgültig Vergegenwärtigen wir uns nun noch, daß auch ein Teil des Stromes durch Erwarmung der Flussigkeit verloren geht, so werden wir uber seinen Verbleib nicht mehr im Unklaren sein Die Fortpflanzung eine Stromes durch ein Flussigkeit geschieht also eigentlich durch ihre Ionen, die fortgesetzt ein gewisses Quantum Elektrizitat von einer Elektrode nach der anderen transportieren Eine Flussigkeit wird also die Elektrizitat um so besser leiten, je starker sie dissoziiert ist, mit anderen Worten, je mehr Elektrizitatstrager in der Gestalt von Ionen sie enthalt Wir besitzen somit in der Bestimmung der Leitfahigkeit einer Flüssigkeit fur Elektrizitat ein sehr einfaches Mittel, um ihren Dissoziationsgrad festzustellen

Ich möchte Ihnen die Elektrolyse einer Kochsalzlösung hier praktisch vorfuhren Wir verwenden wieder unseren Apparat zur Zersetzung von Flüssigkeiten durch den elektrischen Strom, und zwar in der Modifikation, daß wir über jeder Elektrode ein Reagenzglas anbringen, wie wir es auch schon bei der Elektrolyse des Wassers getan haben (S Fig S. 19) Der Apparat ist jetzt mit einer Kochsalzlösung gefullt, die im Liter etwa 60 g Salz enthalt Überlegen wir uns nun noch einmal, was bei der Elektrolyse vorgehen muß In der Lösung haben wir neben unveranderten Molekülen NaCl etwa 68% dissoziierte Das positive Natrium-Ion wandert nach der negativen Elektrode, das negative Chlor-Ion nach der positiven Wir mussen also an der positiven Elektrode freies Chlor, an der negativen freies Natrium erhalten Das Chlor konnen wir auch wirklich als solches nachweisen, anders dagegen verhalt es sich mit dem Natrium Dieses Metall reagiert namlich mit Wasser außerordentlich heftig, indem es mit ihm Natronlauge bildet und Wasserstoff aus dem Wasser frei macht Ich will Ihnen das zeigen Ich werfe ein kleines Stuckchen Natrium in eine Schussel, die etwas Wasser enthalt, uber das im Wasser liegende Metallstuckchen halte ich ein mit Wasser gefulltes Reagenzglas mit der Mundung nach unten, um das sich entwickelnde Gas aufzufangen Wenn sich eine genugende Menge angesammelt hat, stellen wir leicht fest, daß es Wasserstoff ist Das Metall ist ver-

schwunden, und die Flussigkeit ist nun kein Wasser mehr, sondern Natronlauge Um das zu beweisen, benutzen wir wieder unser Reagenzmittel fur Laugen, rote Lackmustinktur Ich fulle etwas von der Flussigkeit aus der Schussel in ein Reagenzglas, setze einen Tropfen rote Lackmustinktur zu und schuttle um, Sie konnen nun eine deutliche Blaufarbung feststellen Damit ist der Beweis erbracht, daß sich Natronlauge gebildet hat Der Vorgang verlauft nach der Reaktionsgleichung $2\,Na + 2\,H_2O = 2\,NaOH + H_2$ Sie sehen an der Gleichung, daß Natronlauge aus dem Metall und dem Rest OH besteht, der zuruck bleibt, wenn man dem Wasser ein Atom Wasserstoff entzieht Dieser „Rest" spielt in der Chemie eine große Rolle und hat deshalb einen besonderen Namen erhalten, der aus den lateinischen Bezeichnungen fur Wasserstoff und Sauerstoff zusammengezogen ist Er heißt Hydroxyl (S S 35) In freiem Zustand ist er nicht existenzfahig, da er ja noch eine Wertigkeit frei hat, da er, wie man sagt, „ungesattigt ist Sauerstoff ist zweiwertig, Wasserstoff einwertig Der Sauerstoff bedarf also zu einer Verbindung zwei Atome eines einwertigen Elementes Da im Hydroxyl nur eines vorhanden ist, bleibt noch eine Stelle unausgefullt, diese wird in der Natronlauge von dem Natrium eingenommen, und damit wird die Verbindung gesattigt

Wir wollen nun diese Beobachtungen auf die Vorgange bei der Elektrolyse des Kochsalzes anwenden Wir wissen, daß dabei zunachst an der negativen Elektrode Natrium frei werden muß In demselben Moment kommt es aber schon mit dem uberschussigen Wasser der Losung zusammen und setzt sich mit ihm in Natronlauge und Wasserstoff um Praktisch entsteht also an der negativen Elektrode freier Wasserstoff und in der Losung bildet sich Natronlauge Um sie sichtbar zu machen, versetze ich jetzt noch die Kochsalzlosung mit ein paar Tropfen roter Lackmustinktur Ich schließe den Strom und Sie sehen nun in beiden Reagenzglasern Gasblasen aufsteigen, an der positiven Elektrode Chlor, an der negativen Wasserstoff Zugleich farbt sich die Flussigkeit in der Nahe der negativen Elektrode stark blau, womit also auch der Beweis fur die Entstehung von Natronlauge erbracht ist Man nennt einen solchen Vorgang, bei dem das eigentliche Reaktionsprodukt gleich eine weitere Umwandlung erfahrt, einen s e k u n d a r e n P r o z e ß Nun bleibt bei dem ganzen Versuch nur noch ein unklarer Punkt Wenn Kochsalz schon durch Losen in Wasser zum Teil in seine Ionen gespalten wird dann mußten doch eigentlich schon in der wasserigen Losung die Eigenschaften des Chlors und des Natriums nachweisbar sein, da sowohl Chlor- als auch Natriumionen in ihr vorkommen Wir konnen uns aber leicht davon uberzeugen, daß das nicht der Fall ist Denn weder zeigt eine Kochsalzlosung den Geruch oder die grungelbe Farbe des Chlorgases noch die Reaktion des Natriummetalles Wir er-

klären uns das so, daß wir annehmen, daß ein Element in Ionenform nicht dieselben Eigenschaften besitzt wie in freiem Zustand Ein Chlor-Ion kann also wohl farb- und geruchlos sein im Gegensatz zu dem freien Element Es besteht ja auch wirklich ein Unterschied zwischen beiden Formen, denn ein Ion hat eine elektrische Ladung, wahrend das freie Element elektrisch neutral ist.

Wir sind jetzt imstande, sehr genau zu definieren, was wir unter einer Saure, einer Lauge oder Base und einem Salz verstehen

„Saure“ nennen wir jeden Stoff, in dessen Lösung Wasserstoffionen vorkommen

„Lauge“ oder „Base“ heißt jeder Stoff, dessen Lösung Hydroxylionen enthalt

„Salze“ entstehen durch Neutralisation einer Saure mit einer Base Sie stellen elektrisch neutrale Körper dar. Die Neutralisation einer Saure wird dadurch ermöglicht, daß die Wasserstoffatome durch eine aquivalente Anzahl Atome eines anderen Elementes, dessen Ionen positive Elektronen mit sich fuhren, e r s e t z t werden konnen Ein Formelbeispiel wird uns das klarer machen als viele Worte Durch die Neutralisation von Salzsaure mit Natronlauge entsteht Kochsalz Salzsaure ist eine Verbindung von Chlor und Wasserstoff und hat die Formel HCl In reinem Zustand ist die Verbindung gasförmig, löst sich aber in großen Mengen in Wasser auf In der wasserigen Lösung ist die Salzsaure zum Teil dissoziiert nach der Gleichung $HCl = H + Cl'$ Eben weil sich in wasseriger Lösung das Wasserstoff-Ion vorfindet, deshalb betrachten wir ja die Salzsaure als eine Saure Nach unserer Definition des Begriffes Lauge muß Natronlauge dissoziiert sein nach der Gleichung $NaOH = Na + OH'$. Wir wissen nun, daß die Neutralisation der Saure so vor sich gehen muß, daß einfach das positive Wasserstoff-Ion durch das ebenfalls positive Metall-Ion der Lauge ersetzt wird In unserem Falle tritt also das Natrium-Ion der Natronlauge an Stelle des Wasserstoff-Ions der Salzsaure Soweit ware die Sache ganz klar Was geschieht aber nun mit dem ubrigbleibenden positiven Wasserstoff-Ion der Saure und dem negativen Hydroxyl-Ion der Lauge? Sehr einfach sie ziehen sich, da sie entgegengesetzte Ladungen haben, gegenseitig an, neutralisieren sich und bilden auf diese Art Wasser Der ganze Vorgang, in Ionengleichungen geschrieben stellt sich also folgendermaßen dar $H + Cl' + Na + OH' = NaCl + H_2O$ Natrium und Wasserstoff haben also einfach ihre Platze vertauscht, und dabei ist ein Salz und Wasser entstanden Die Bildung von Wasser und die Platzvertauschung ist typisch fur jeden Neutralisationsvorgang zwischen Saure und Base Wenn eine Saure im Molekul mehrere Wasserstoffatome enthalt, so muß der Ersatz entweder durch ein Atom eines Elementes stattfinden, das so viele Wertigkeiten

hat, als Wasserstoffatome vorhanden sind, oder es muß die entsprechende Anzahl Atome eines einwertigen Elementes an Stelle des Wasserstoffs treten Eine Saure, die zwei vertretbare Wasserstoffatome enthalt, nennt man zweibasisch, eine mit drei vertretbaren Wasserstoffatomen dreibasisch usw Eine dreibasische Saure ist z B die uns von fruher her bekannte Phosphorsaure Sie hat die Formel H_3PO_4 In wasseriger Losung ist sie dissoziiert nach der Gleichung $H_3PO_4 = 3\,H + PO_4'''$ Fur die drei Wasserstoff-Ionen wird entweder ein dreiwertiges Ion benotigt oder drei einwertige Es kann demnach die Phosphorsaure z B folgende Salze bilden mit einwertigen Elementen Na_3PO_4, phosphorsaures Natrium K_3PO_4, phosphorsaures Kalium, mit einem dreiwertigen Element z B $AlPO_4$, phosphorsaures Aluminium Dabei ist nun noch zweierlei zu bemerken erstens brauchen nicht immer alle ersetzbaren Wasserstoff-Ionen bei mehrbasischen Sauren auch wirklich ersetzt zu werden, es kommt vielmehr vor, daß nur ein Teil der Wasserstoff-Atome ersetzt wird Dadurch behalt aber das entstehende Salz noch einen Teil der Eigenschaften der Saure, aus der es entstand, es ist einfach noch nicht vollkommen neutral Man nennt solche Salze deshalb „saure Salze“ Um bei unserem Beispiel mit der Phosphorsaure zu bleiben Mit einwertigen Elementen konnen drei Reihen Salze gebildet werden einmal das neutrale Salz Na_3PO_4 (tertiares), dann, wenn nur zwei Wasserstoff-Atome durch Na ersetzt sind, Na_2HPO_4 (sekundares), und schließlich, wenn nur ein Wasserstoff-Atom durch Natrium ersetzt ist, NaH_2PO_4 primares phosphorsaures Natrium Zweibasische Sauren konnen naturlich nur eine Reihe saurer Salze bilden, einbasische bilden gar keine, vierbasische dagegen drei, usw

Das zweite, das wir noch bemerken mussen, ist, daß auch ein Ersatz von Wasserstoff-Ionen moglich ist, wenn die Wertigkeiten der in Betracht kommenden Elemente gar kein gerades Verhaltnis miteinander bilden Die Phosphorsaure z B, deren Ion PO_4''' dreiwertig ist, kann auch mit dem zweiwertigen Calcium Salze bilden Das geschieht auf folgende Art Stellen Sie sich einmal die einzelnen Wertigkeiten als eine Art Haken vor, an die dann die Atome angehangt werden Der fur sich nicht bestandige dreiwertige Rest PO_4''' der Phosphorsaure hat also drei freie Haken, das zweiwertige Calcium-Ion zwei Wurden sich die beiden Ionen direkt verbinden, so bliebe ein Haken des Phosphorsaurerestes frei Wenn ich aber eine Zahl suche, in der sowohl zwei als auch drei enthalten ist, also den Hauptnenner bilde, dann kann ich es durch ein-

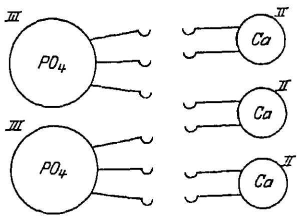


Fig 15
Bildung des neutralen Calciumphosphats

fache Multiplikation dahin bringen, daß auf beiden Seiten gleich viel Haken vorhanden sind. Der Hauptnenner von zwei und drei ist sechs. Wenn ich also auf die eine Seite drei zweiwertige Calcium-Ionen und auf die andere zwei dreiwertige Phosphorsäurereste bringe, so habe ich beiderseits sechs Haken, und bei der Vereinigung kann nun ein vollkommener Ersatz stattfinden. (Fig. 15.) Das so entstehende Salz hat also die Formel $Ca_3(PO_4)_2$ und heißt neutrales phosphorsaures Calcium. Ebenso lassen sich natürlich zwei fünfwertige Ionen mit fünf zweiwertigen oder vier dreiwertige mit drei vierwertigen vereinigen usw.

Das Gegenstück zu den sauren sind die basischen Salze. Das sind Basen, in denen nicht alle Hydroxyl-Ionen durch Säurereste ersetzt sind. Da die Hydroxylgruppe einwertig ist, erfordert ein zweiwertiges Element zwei Hydroxylgruppen, um eine Base zu bilden. Calciumhydroxyd z. B. hat die Formel $Ca(OH)_2$. Wenn nur eine Hydroxylgruppe durch einen Säurerest, z. B. NO_3, den einwertigen Rest der Salpetersäure HNO_3, ersetzt wird, so erhalten wir ein Salz von der Formel $Ca(OH)NO_3$, basisches salpetersaures Calcium. Analog wie bei den Säuren heißen Basen mit einer Hydroxylgruppe einsäurig, mit zweien zweisäurig usw. Einsäurige Basen bilden keine basischen Salze, zweisäurige eine Reihe, dreisäurige zwei Reihen und so fort.

So gut wir bei der Neutralisation einer Säure ihr Wasserstoff-Ion durch ein Metall-Ion ersetzen und so ein Salz erhalten, ebenso gut können wir natürlich auch aus einem Salz die zugehörige Säure gewinnen, indem wir das Metall-Ion des Salzes durch ein Wasserstoff-Ion ersetzen. Das Wasserstoff-Ion, das dazu nötig ist, liefert uns irgendeine beliebige, nur stärkere Säure als die, die wir darstellen wollen. Einen derartigen Versuch möchte ich Ihnen noch vorführen. Wir wollen Salpetersäure aus ihrem Kaliumsalz, dem uns schon bekannten Kaliumsalpeter KNO_3, darstellen. Zu diesem Zweck kochen wir Kalisalpeter mit Schwefelsäure, die die Formel H_2SO_4 hat und in die Ionen 2 H und SO_4'' dissoziiert ist. Dabei geht folgendes vor sich: eines der beiden Wasserstoff-Ionen der Schwefelsäure tritt an die Stelle des Kalium-Ions des Salpeters. Dadurch wird aus dem Salpeter Salpetersäure. Das Kalium-Ion tritt an den Platz, den vorher das eine Wasserstoff-Ion inne hatte und bildet so, da nur ein Wasserstoff-Ion der Schwefelsäure durch ein einwertiges Metall-Ion ersetzt ist, das einzig mögliche saure Kaliumsalz der Schwefelsäure, $KHSO_4$. Es ist nur ein saures schwefelsaures Salz möglich, weil Schwefelsäure zweibasisch ist. Die Reaktionsgleichung des ganzen Vorgangs lautet also: $KNO_3 + H_2SO_4 = HNO_3 + KHSO_4$. In Ionengleichungen geschrieben stellt sich die Reaktion so dar: $K + NO_3' + 2\,H + SO_4'' = HNO_3 + KHSO_4$. Wir sehen daraus, daß sich die chemischen Reaktionen nicht zwischen den einzelnen Stoffen, sondern zwischen deren Ionen abspielen.

Wir wollen nun den Versuch anstellen In einer kleinen Retorte (Fig 16) befindet sich etwas fein gepulverter Salpeter Mit der Retorte in Verbindung steht eine kleine Kochflasche („Vorlage“), die durch ein aufgelegtes nasses Tuch kuhl gehalten wird Vor Beginn des Vortrages habe ich etwas konzentrierte Schwefelsaure zu dem Salpeter gegeben, damit sich die Umsetzung in Salpetersaure und saures schwefelsaures Kalium schon bei gewohnlicher Temperatur zum Teil vollziehen konnte Die entstandene Saure destillieren wir einfach ab, indem wir die Retorte erhitzen, die Salpetersaure dadurch verdampfen und den Dampf in der kuhlen Vorlage wieder zur Flussigkeit verdichten Sie sehen, wie sich schon nach kurzer Zeit eine schwach gelbliche Flussigkeit in der Vorlage ansammelt Das ist eben Salpetersaure, was ich Ihnen dadurch zeigen kann, daß sie blaues Lackmuspapier intensiv rotet und ein Stuckchen blauen Wollstoff gelb farbt Wenn wir lange genug erhitzen, erhalten wir in der Retorte einen festen Ruckstand, der aus saurem schwefelsauren Kalium besteht Die gelbe Farbung der Saure ruhrt daher, daß sie zum Teil auf die bereits im vorigen Vortrag erwahnte Weise in Stickstoffdioxyd, Wasser und Sauerstoff zerfallt Das Stickstoffdioxyd, ein braunrotes Gas, lost sich mit gelblicher Farbe in der Salpetersaure auf

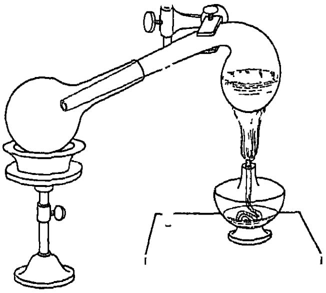


Fig 16
Darstellung der Salpetersaure

Wir konnen nun noch einige chemische Eigenschaften der Salpetersaure besprechen Sie fuhrt auch den Namen Scheidewasser, was daher kommt, daß man mit ihr Gold und Silber trennen kann Silber lost sich namlich in Salpetersaure, wahrend Gold nicht angegriffen wird Wenn man also ein goldhaltiges Silbererz mit Salpetersaure langere Zeit kocht, so lost sich schließlich alles Silber auf, und das Gold bleibt zuruck

Diese Auflosung eines Metalles in einer Saure ist aber wohl zu unterscheiden von der gewohnlichen physikalischen Auflosung eines Korpers in Wasser Wahrend namlich bei einer Losung von Salz oder Zucker in Wasser beide Korper nach dem Verdunsten des Wassers vollkommen unverandert wieder erhalten werden, entsteht bei der chemischen Losung eines Metalles in einer Saure ein ganz neuer Korper namlich ein Salz, das nach dem Verdunsten der Saure ebenfalls in fester Form erhalten werden kann Salpetersaure greift noch eine ganze Reihe anderer Metalle an, einige schneller, andere langsamer So losen sich in Salpetersaure unter anderem auch Eisen, Magnesium, Calcium Blei, Quecksilber jedesmal unter Bildung der entsprechenden salpetersauren Salze

Wir müssen bei dieser Lösung von Metallen in Salpetersäure noch eines Vorganges gedenken, der dabei stattfindet. Es wird dabei immer Wasserstoff frei, was wir uns einfach an einer allgemeinen Formel klar machen können. Wenn wir annehmen, daß der Buchstabe M irgend ein beliebiges einwertiges Metall bedeutet, so verläuft seine Lösung in Salpetersäure nach der Reaktionsgleichung: $M + HNO_3 = MNO_3 + H$. Der dabei entstehende Wasserstoff hat in statu nascendi eine große Reaktionsfähigkeit, die sich darin äußert, daß er sich mit einem weiteren Atom Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser zu vereinigen sucht. Er entzieht also einem Teil der überschüssigen Salpetersäure ein Atom Wasserstoff und ein Atom Sauerstoff und reduziert sie dadurch teilweise zu Stickstoffdioxyd, NO_2. Wir können uns vorstellen, daß der Vorgang sich nach der Reaktionsgleichung $HNO_3 + H = NO_2 + H_2O$ abspielt. Das Stickstoffdioxyd ist bei gewöhnlicher Temperatur ein tief braunrotes, sehr giftiges Gas von höchst unangenehmem, erstickendem Geruch. Je höher die Temperatur wird, desto mehr hellt sich die Farbe des Gases auf, und bei 500 Grad ist es farblos. Das kommt daher, daß diese Verbindung mit wechselnder Temperatur eine ganze Anzahl merkwürdiger Wandlungen durchmacht. Das Molekül NO_2 besitzt nämlich die Fähigkeit, sich bei niedriger Temperatur mit einem zweiten zusammenzulagern, sich, wie man sagt, zu polymerisieren¹), und bei höherer Temperatur Sauerstoff abzugeben und dadurch nach der Formel $2\,NO_2 = 2\,NO + O_2$ in farbloses Stickstoffmonoxyd und farblosen Sauerstoff zu zerfallen. Bei Temperaturen unter 100⁰ ist dagegen das Molekül NO_2 verdoppelt, es hat sich zu N_2O_4 polymerisiert. Wir haben ja derartige Polymerisationsvorgänge schon bei vielen Atomen in statu nascendi kennen gelernt. Ich erinnere Sie nur an das frei beständige Wasserstoffmolekül H_2 usw. Es stellen sich demnach die Umwandlungen des Stickstoffdioxydes bei verschiedenen Temperaturen folgendermaßen dar:

N_2O_4	$= 2\,NO_2$	$= 2\,NO + O_2$
Braunrot	Tiefbraun	Farblos
Bei 25,	140—300,	500 Grad

Aus diesen Gleichungen folgt schon, daß, wenn farbloses Stickstoffmonoxyd bei Temperaturen unter 100⁰ mit Sauerstoff zusammengebracht wird, wir dann braunrotes, polymerisiertes Stickstoffdioxyd erhalten müssen. Der Vorgang verläuft jetzt einfach umgekehrt wie vorhin nach der Reaktionsgleichung $2\,NO + O_2 = N_2O_4$. Ich kann Ihnen das vorführen. Sie sehen hier einen mit Stickstoffmonoxyd gefüllten Zylinder. Er ist mit einer Glasplatte verschlossen. Auf ihm steht

¹) πολύς (polys) viel, μέρος (meros), der Teil.

umgekehrt, das heißt ebenfalls mit der Mündung auf der Glasplatte ein gleich großer Zylinder, der mit Luft gefüllt ist. Ich ziehe die trennende Platte weg, das Stickstoffmonoxyd kommt mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung und bildet mit ihm sofort braunes Dioxyd, das schnell in beide Zylinder diffundiert. Ich verschließe jetzt den einen Zylinder wieder mit der Glasplatte, nachdem ich einige Tropfen Kalilauge hineingegossen habe. Die Lauge absorbiert das Dioxyd, und dadurch entsteht in dem Zylinder ein stark luftverdünnter Raum. Sie können das daran sehen, daß die Glasplatte fest an den Zylinder angesaugt wird. Wir besitzen also im Stickstoffdioxyd ein bequemes Mittel, stark luftverdünnte Räume herzustellen.

Das Gas selbst erhält man am einfachsten durch Auflösen irgendeines Metalles in Saleptersäure. Wieso dabei Dioxyd entsteht, haben wir ja vorhin besprochen. Man kann es auch leicht durch Erhitzen des Bleisalzes der Salpetersäure, des salpetersauren Bleis, erhalten. Dieses zerfällt dabei direkt in Stickstoffdioxyd, Bleioxyd und Sauerstoff nach der Reaktionsgleichung $2\,Pb\,(NO_3)_2 = 4\,NO_2 + 2\,PbO + O_2$. Das Symbol Pb für das zweiwertige Bleiatom ist abgeleitet von der lateinischen Bezeichnung des Bleies, Plumbum.

Eine Auflösung von Stickstoffdioxyd in Salpetersäure führt den Namen rauchende Salpetersäure, weil sie an der Luft dicke Dämpfe von Dioxyd ausstößt. Sie zeigt in vielem eine noch größere Reaktionsfähigkeit als die gewöhnliche Säure.

Die Hauptquelle für Stickstoffpräparate sind die ungeheuren Lager von Natronsalpeter (salpetersaurem Natrium), die Chile besitzt. Nach diesem Vorkommen heißt Natronsalpeter oft auch Chilesalpeter. Er ist das wichtigste stickstoffhaltige Düngemittel und dient außerdem als Ausgangsmaterial zur Darstellung der Salpetersäure und des Kaliumsalpeters. Da Chilesalpeter sehr stark wasserlöslich ist, kann er nur in regenarmen Gegenden in größeren Mengen vorkommen. Der natürliche und noch sehr unreine Natronsalpeter heißt Caliche. Die Caliche wird im Tagbau, das heißt ohne Anlegung von Schachten und Stollen, ähnlich wie Lehm in einer Lehmgrube gewonnen. Dann laugt man sie mit siedendem Wasser aus und läßt die so erhaltene Salpeterlösung in eisernen Pfannen verdunsten, so daß fester Natronsalpeter zurückbleibt. Im Jahre 1900 betrug der Salpeterexport Chiles 1453000 Tonnen. In demselben Jahr importierte Deutschland eine halbe Million Tonnen im Wert von 90 Millionen Mark. Viel Natronsalpeter findet sich auch noch in Kalifornien, jedoch sind diese Lager noch wenig erschlossen.

Früher wurde Salpeter auch künstlich hergestellt. Man vermischte stickstoffhaltige Abfälle, vornehmlich faulende und verwesende Stoffe, mit kaliumsalzhaltiger Erde, mit Holzasche oder Bauschutt, die alle Kaliumverbindungen enthalten. Diese Mischung setzte man jahrelang

dem Einfluß der atmosphärischen Luft aus, indem man sie terassenförmig aufschichtete. Dadurch gewann man „Salpetererde“, die dann weiter behandelt wurde wie die chilenische Caliche. Derartige Betriebe nannte man „Salpeterplantagen“.

Wir wollen hiermit vom Stickstoff Abschied nehmen und uns im nächsten Vortrag mit dem Chlor und einigen verwandten Elementen beschäftigen. Ich hoffe, daß Ihnen auch der theoretische Teil des Vortrags klar geworden ist, so daß Sie nun einen deutlichen Begriff von dem Wesen einer Säure, einer Lauge und eines Salzes haben, nicht zu vergessen die damit zusammenhangenden Neutralisations- und Dissoziationsvorgänge.

Sechster Vortrag.

Chlor. — Phlogistontheorie. — Chlorknallgas. — Salzsäure. — Chloride. — Chlorkalk. — Chlorsäure. — Chlordioxyd. — Überchlorsäure. — Konstitution der Chlorsäuren. — Fluor. — Fluorwasserstoff. — Brom. — Bromwasserstoff. — Jod, Jodverbindungen.

Nachdem wir uns in dem letzten Vortrag großtenteils mit abstrakten Dingen beschäftigt haben, wollen wir heute wieder zu den konkreten zurückkehren und uns mit den Eigenschaften einiger neuer Elemente vertraut machen. Uns soll heute zunächst das Chlor[1]) beschäftigen.

Sie sehen dieses Element hier, in einem Glaszylinder eingeschlossen, vor sich, und erkennen leicht, daß es ein gelbgrün gefärbtes Gas ist. Von dieser Farbe hat es auch seinen Namen. Eine andere, höchst charakteristische Eigenschaft des Chlors ist sein äußerst heftiger, zu Tränen reizender Geruch.

Was die Darstellungsarten des Chlors anbelangt, so haben Sie ja eine davon bereits kennen gelernt. Sie erinnern sich wohl, daß wir bei der Elektrolyse des Kochsalzes, die wir während des vorigen Vortrages anstellten, Chlor an der positiven Elektrode erhielten. Bequemer und weniger kostspielig erhält man es aber aus seiner Verbindung mit Wasserstoff, dem Chlorwasserstoff oder der Salzsäure. Sie hat die Formel HCl. Man gewinnt aus ihr das Chlor, indem man sie oxydiert, d. h. indem man zu ihrem Wasserstoff-Atom auf irgendeine Weise Sauerstoff bringt, so daß Wasser entsteht und Chlor frei wird. Da Wasser im Molekül 2 Atome Wasserstoff enthält, werden für die Reaktion 2 Moleküle Salzsäure benötigt, und da außerdem Sauerstoff nicht in einfachen, sondern, wie wir wissen, polymerisierten Atomen von der Formel O_2 auftritt (siehe S. 33), muß nochmals die doppelte Menge Salzsäure angewandt werden,

[1]) χλωρός (chloros) gelbgrün.

damit aller vorhandene Sauerstoff zur Bildung von Wasser verbraucht werden kann. Demnach besteht also für die Oxydation der Salzsäure die Reaktionsgleichung

$$4\,HCl + O_2 = 2\,H_2O + 2\,Cl_2$$

Das Sauerstoffmolekül liefert uns irgendein beliebiger oxydierender Körper. Meist verwendet man den Braunstein, das Superoxyd des Metalles Mangan, von der Formel MnO_2. Nehmen wir an, daß aller Sauerstoff des Mangansuperoxydes zur Oxydation der Salzsäure verwendet wird, so müßten wir wieder aus 4 Molekülen Salzsäure 2 Moleküle Wasser und 2 Atome Chlor erhalten. Außerdem bliebe dann noch Mangan übrig. In Wirklichkeit verbindet sich aber das Mangan sofort wieder mit der Hälfte des aus der Salzsäure freiwerdenden Chlors, so daß sich die ganze Umsetzung nach der Gleichung vollzieht

$$4\,HCl + MnO_2 = MnCl_2 + 2\,H_2O + Cl_2$$

Anstatt von vornherein Salzsäure anzuwenden, kann man sie auch während des Prozesses erst entstehen lassen, z. B. aus Kochsalz und Schwefelsäure. Wir ersetzen das Natrium-Ion des Kochsalzes durch das Wasserstoff-Ion der Schwefelsäure, so daß sich die der Darstellung der Salpetersäure aus Kaliumsalpeter und Schwefelsäure (siehe S. 51) analoge Umsetzung vollzieht

$$2\,Na\,Cl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,HCl$$

(Da die Schwefelsäure zweibasisch ist, erfordert sie zu ihrer vollkommenen Neutralisation 2 Atome des einwertigen Natriums.) Die durch diesen Prozeß entstandene Salzsäure wird dann mit Braunstein zu Wasser und Chlor oxydiert, so daß nun der ganze Vorgang durch folgende Gleichung ausgedrückt wird

$$MnO_2 + 2\,H_2SO_4 + 2\,NaCl = MnSO_4 + Na_2SO_4 + 2\,H_2O + Cl_2$$

Im Laboratorium wendet man beide Verfahren zur Chlordarstellung an, während die Industrie Chlor nur direkt aus Mangansuperoxyd gewinnt.

Ein sehr merkwürdiges Verfahren zur Chlorgewinnung wird nach seinem Erfinder das Deaconsche genannt. Wenn man nämlich gasförmige Salzsäure mit Luft gemischt über erhitzte poröse Körper, z. B. Bimsstein, leitet, die man mit den Lösungen gewisser Kupfersalze getränkt hat, so wirken diese direkt als Sauerstoffüberträger, und der Luftsauerstoff oxydiert durch ihre Vermittlung die Salzsäure.

Ich habe Ihnen die Apparate zur Vorführung der 3 Verfahren hier aufgestellt. In einer Kochflasche befindet sich gepulverter Braunstein, der mit verdünnter Salzsäure erwärmt wird, in der anderen erhitzen wir Braunstein mit Kochsalz und verdünnter Schwefelsäure. Das entweichende Chlor wird jedesmal auf die Ihnen hinlänglich bekannte Weise in

einem mit Wasser gefüllten Standzylinder aufgefangen In einer dritten Kochflasche (Fig. 17) entwickeln wir nach einem weiter unten zu beschreibenden Verfahren gasförmige Salzsaure Sie gelangt in ein weites Glasrohr, in das außerdem noch durch ein Geblase ein mäßiger Luftstrom eingefuhrt wird. Das Rohr ist mit Bimssteinstucken angefüllt, die mit einer Auflösung von Kupfervitriol durchtrankt sind, die entweichenden Gase werden ebenfalls wieder in einem Standzylinder aufgefangen.

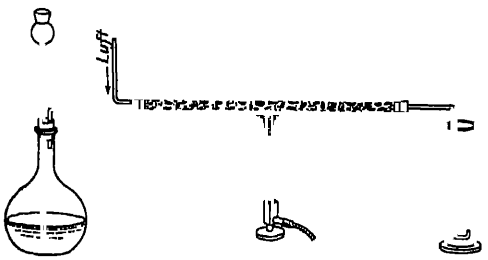


Fig 17
Chlordarstellung nach Deacon

Sie können bemerken, daß das Chlor, das wir nach dem Deaconschen Verfahren gewinnen, nicht ganz dieselbe Farbe hat wie das Gas in den beiden anderen Zylindern. Das kommt daher, daß es nicht so rein, sondern noch mit etwas Luft gemengt ist

Wenden wir uns nun zu den Eigenschaften des Chlors, so müssen wir zunachst feststellen, daß es relativ schwer ist, und zwar $2\frac{1}{2}$ mal so schwer wie Luft. Wir können deshalb auch, anstatt das Chlor uber Wasser aufzufangen, unsere Zylinder einfach dadurch füllen, daß wir durch ein bis auf ihren Boden reichendes Glasrohr das Gas zuleiten Dann wird das schwere Chlor allmahlich die Luft verdrangen und den Zylinder so von unten nach oben langsam fullen

Chlor ist in nicht unbetrachtlichem Maß im Wasser loslich Bei einer Temperatur von 8° nimmt Wasser 3 Volumina Chlor auf Mit hoherer Temperatur nimmt die Löslichkeit des Chlors ab, weshalb man es am besten uber warmem Wasser auffangt, falls man nicht vorzieht, es, wie oben erwahnt, durch Luftverdrangung aufzusammeln Die Lösung des Chlors in Wasser heißt Chlorwasser und hat denselben Geruch wie das Gas

Chlor laßt sich bei 0° unter einem Druck von 6 Atmospharen zu einer gelben Flussigkeit verdichten In dieser Form kommt es, in Stahlflaschen gefullt, in den Handel

Zu fast allen Elementen besitzt das Chlor eine große Affinitat, hierunter versteht man seine Neigung, mit den betreffenden Elementen Verbindungen einzugehen Nur wenige Körper — wie Kohlenstoff, Sauerstoff und etliche dem Platin verwandte Metalle — besitzen keine große Affinitat zu Chlor, andere Elemente dagegen verbinden sich so heftig mit ihm, daß durch die entstehende „Reaktionswarme" eine Feuererscheinung hervorgerufen wird Sie sehen hier eine große Flasche,

die mit Chlor gefüllt ist, ich werfe eine Messerspitze voll Antimonpulver hinein, und sofort verbrennt das Metall mit glänzendem Funkenregen. Sie ersehen hieraus, daß es auch Fälle von Verbrennungen gibt, an denen Sauerstoff nicht beteiligt ist. Wir werden also jetzt den Begriff „Verbrennung“ umfassender als in dem ersten Vortrag so definieren, daß wir sagen: „Unter Verbrennung verstehen wir die chemische Vereinigung zweier Körper unter Feuererscheinung, in den weitaus meisten Fällen ist der eine dieser Körper Sauerstoff.“

Es ist hier der Ort, einer alten, natürlich längst verlassenen Theorie der Verbrennung zu gedenken. Früher dachte man sich nämlich, bei jedem brennenden Körper entweiche aus ihm ein gewisses undefinierbares Etwas, dem man den Namen Phlogiston (abgeleitet vom griechischen φλόξ, phlox, die Flamme) gab. Diese Theorie heißt nach ihrem Begründer die Stahlsche Phlogistontheorie. Es ist bezeichnend für die Leichtgläubigkeit früherer Zeiten, daß es lange dauerte, ehe jemand auf den Gedanken kam, die Folgerungen, die sich aus dieser Theorie ergaben, zu prüfen. Nachdem schon 1630 Jan Rey und fast 1½ Jahrhunderte später Bayen (1774) beobachtet hatten, daß ein Körper in verbranntem Zustand, entgegen der Stahlschen Theorie, schwerer ist als in unverbranntem, griff der geniale französische Physiker und Chemiker Lavoisier gegen Ende des 18. Jahrhunderts diese Fragen zum ersten Male methodisch an, bestimmte durch genaue Wägungen die Gewichtsdifferenz zwischen unverbrannten Metallen und ihren Oxyden und begründete damit unsere heutigen Anschauungen von dem Wesen der Verbrennung. Lavoisier war überhaupt mit der erste, der den Gebrauch der Wage in der Chemie einführte.

Nach dieser Abschweifung ins Historische wenden wir uns wieder zu dem Chlor.

Die größte Affinität besitzt dieses Gas zu dem Wasserstoff. Wenn man gleiche Raumteile Chlor und Wasserstoff mengt, so erhält man ein Chlorknallgas genanntes Gemisch, das bei Belichtung mit Sonnen-, Magnesium- oder elektrischem Bogenlicht explodiert. Hier bietet sich eine schöne Gelegenheit, Ihnen die chemischen Wirkungen des Lichtes zu zeigen. Ein kleines Glaskügelchen, das mit Chlorknallgas gefüllt ist, lege ich in ein Kästchen, dessen Vorderseite von einer roten Glasscheibe gebildet wird. Zur Untersuchung der Natur des bei der Vereinigung entstehenden Körpers hängen wir einen roten und einen blauen Streifen Lackmuspapier in das Kästchen. Ich will hier gleich aus einem späteren Vortrag vorweg nehmen, daß nur violette und besonders die für unser Auge nicht mehr sichtbaren ultravioletten Lichtstrahlen chemische Wirkungen hervorbringen. An diesen Lichtstrahlen, die von rotem Glas nicht durchgelassen werden, ist z. B. Magnesiumlicht besonders reich. Ich zünde nun ein Stück Magnesiumdraht an, und Sie

sehen, daß trotz der intensiven Bestrahlung das Kügelchen nicht explodiert, weil alle chemisch wirksamen Strahlen von dem roten Glas verschluckt werden Ich ersetze nun das rote Fenster durch ein dunkelblaues, das für violette und ultraviolette Strahlen in hohem Grade durchsichtig ist, und zünde wieder ein Stück Magnesiumdraht an Sofort explodiert das Chlorknallgas, trotzdem das Glaskügelchen viel weniger hell beleuchtet war als beim ersten Versuch, nun konnten eben die unsichtbaren chemisch wirksamen Strahlen fast ungehindert zu dem explosiven Gemisch gelangen und es zur Detonation bringen Wir untersuchen nun noch unsere Lackmuspapiere und finden, daß sich der blaue Streifen rot gefarbt hat Aus dem Chlorknallgas ist also durch die Vereinigung seiner Bestandteile eine Saure entstanden, der Chlorwasserstoff oder die Salzsäure

S a l z s a u r e ist in normalem Zustande ein farbloses, stechend riechendes Gas Das, was wir gewöhnlich unter Salzsäure verstehen, ist eine Lösung dieses Gases in Wasser Bei 0° löst ein Raumteil Wasser 500 Raumteile Salzsauregas, bei 15° 440 Raumteile Infolge dieser enormen Löslichkeit können wir Salzsauregas nicht uber Wasser auffangen, wir mußten an seiner Stelle Quecksilber verwenden oder das Verfahren durch Luftverdrangung benutzen, was auch möglich ware, da das spez Gew des Gases 1,27 ist.

Die Darstellung gasförmiger Salzsaure ist, wie wir schon gesehen haben, sehr einfach Wir erhitzen Kochsalz, eine Verbindung von Natriummetall und Chlor, mit Schwefelsaure und erhalten dabei schwefelsaures Natrium und Salzsaure nach der Gleichung

$$2\,NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,HCl$$

oder in Ionen-Gleichungen geschrieben

$$2\,Na + 2\,Cl' + 2\,H + SO_4'' = Na_2SO_4 + 2\,HCl$$

Noch bequemer erhalt man das Gas, wenn man konzentrierte Schwefelsaure in gewöhnliche Salzsaure tropfen laßt Da sich Chlorwasserstoff in Schwefelsaure nicht löst, entweicht er in Gasform aus seiner Lösung, sobald man Schwefelsaure zugibt.

Die Salzsaure spielt eine große Rolle im Haushalt der Natur Sie ist namlich ein wesentlicher Bestandteil des Magensaftes und hilft ihm die eingefuhrte Nahrung verdauen, d h in eine fur den Körper assimilierbare Form überzufuhren Der menschliche Magensaft enthalt etwa $\frac{1}{3}$ % freien Chlorwasserstoff gelöst

Für uns ist der Chlorwasserstoff auch in theoretischer Hinsicht bemerkenswert Es ist die erste g a s f o r m i g e Saure, die wir kennen lernen, und außerdem die erste Saure, die k e i n e n S a u e r s t o f f enthalt Ich darf Sie daran erinnern, daß wir den Namen Sauerstoff, Oxygenium, mit „Saure bildend“ oder „Saureerzeuger“ erklarten Dieser Name

stammt noch von Lavoisier. Damals nahm man eben an, der Sauerstoff sei zur Bildung von Säuren unbedingt notwendig und als man die sauren Eigenschaften des neuentdeckten Salzsäuregases festgestellt hatte, war man überzeugt, daß es auch Sauerstoff enthalte. Heute wissen wir, daß die sauren Eigenschaften einer Verbindung nur von ihrer Fähigkeit abhängen, bei ihrer Dissoziation Wasserstoft-Ionen zu liefern (siehe S. 48), und der Begriff einer sauerstofffreien Säure ist darum für uns nichts ungewöhnliches. Natürlich kann der Chlorwasserstoft von Alkalien unter Bildung der entsprechenden Salze und Wasser neutralisiert werden nach der allgemeinen Formel

$$MOH + HCl = MCl + H_2O$$

Hierbei bedeutet MOH das Hydroxyd eines einwertigen Metalles, das infolge seiner Dissoziation in Metall-Ionen und die Hydroxylgruppe OH alkalisch reagiert. (Siehe S. 47.) Das Natriumhydroxyd, das in seiner wäßrigen Lösung auch Natronlauge genannt wird, haben wir ja bereits kennen gelernt. Es vereinigt sich also mit Salzsäure nach der Formel

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$$

Die Salze des Chlorwasserstofts nennt man Chloride und bezeichnet das Kochsalz also auch als Natriumchlorid oder Chlornatrium.

Metalle werden von de

von Wasserstoft gelöst. Be

gilt die allgemeine Formel

$$2\,M + 2\,HCl = 2\,MCl + H_2$$

In Ionengleichungen

$$2\,M + 2\,H^{\cdot} + 2\,Cl' = 2\,MCl + H_2$$

Diese Gleichung gilt für alle Säuren, so daß man ganz allgemein sagen kann: wenn ein Metall in einer Säure gelöst wird, so wird stets der Wasserstoft der Säure frei, während das Metall mit dem „Säurerest", d. h. mit dem, was von der Säure nach Wegnahme des Wasserstoffs noch übrig bleibt, zu einem „Salz" zusammentritt.

Die Verwandtschaft des Chlors zum Wasserstoft ist so groß, daß es ihn sogar dem Wasser entreißt und mit ihm unter Freiwerden von Sauerstoft Salzsäure bildet. Läßt man also die Lösung von Chlor in Wasser, die den Namen Chlorwasser trägt, einige Zeit stehen, so gehen in der Flüssigkeit Umsetzungen vor sich, deren Endresultat ausgedrückt wird durch die Formel

$$2\,H_2O + 2\,Cl_2 = 4\,HCl + O_2$$

Auf diesem in Freiheit-Setzen von Sauerstoft beruht die energisch oxydierende Wirkung, die Chlor auszuüben fähig ist, und damit auch seine bleichenden und desinfizierenden Eigenschaften.

Die Heftigkeit, mit der Chlor bestrebt ist, Salzsaure zu bilden, indem es den dazu benötigten Wasserstoff wasserstoffhaltigen Verbindungen entzieht, kann ich Ihnen an einem sehr schönen Versuch zeigen Vor Ihnen steht ein mit Chlor gefüllter Zylinder Ich befeuchte einen Streifen Filtrierpapier mit Terpentinöl, einer Verbindung, die in großen Mengen Wasserstoff und Kohlenstoff enthält Sobald ich den Streifen in das Chlorgas bringe, entzieht es dem Terpentin den Wasserstoff und bildet damit Salzsaure Die Reaktionswärme, die dabei auftritt, ist ausreichend, das Terpentin zu entflammen, und in ihm enthaltene Kohlenstoff wird als Ruß abgeschieden

Wir müssen hier kurz noch einer Verbindung der Salzsaure mit Ammoniak gedenken Durch die Vereinigung dieser beiden Korper entsteht nach der Formel

$$NH_4OH + HCl = NH_4Cl + H_2O$$

Wasser und Ammoniumchlorid, das wohl auch Chlorammonium oder Salmiak genannt wird. Es ist ein weißes, geruchloses Salz, das haufig zur Füllung galvanischer Elemente verwandt wird Wenn man einen mit Salzsaure befeuchteten Glasstab uber ein Gefaß halt, in dem sich etwas Ammoniak befindet, so bilden sich dicke weiße Nebel, die aus kleinsten Krystallchen von Ammoniumchlorid bestehen

Wenn wir uns nun nach der Betrachtung der Salzsaure auch noch kurz zu den Verbindungen des Chlors mit den anderen uns bis jetzt bekannten Elementen wenden, so hatten wir zunachst seiner Verbindung mit Stickstoff zu gedenken, sie stellt ein gelbes Öl dar, das bei der geringsten Erschütterung, bei der Beruhrung mit Staub oder anderen organischen Körpern mit furchtbarster Heftigkeit explodiert, selbst in den kleinsten Mengen Die Verbindung entsteht durch Einwirkung von Chlor auf eine waßrige Lösung von Salmiak

Mit Sauerstoff und Wasserstoff bildet das Chlor verschiedene Säuren, die sich durch ihren Gehalt an Sauerstoff voneinander unterscheiden Am wenigsten Sauerstoff enthalt die unterchlorige Saure, $HClO$, dann folgt die Chlorsaure $HClO_3$, und schließlich die Über- oder Perchlorsaure, $HClO_4$ Es existiert auch noch eine chlorige Saure $HClO_2$, die aber nicht in freiem Zustand bekannt ist, sondern nur in Form ihrer Salze

Die unterchlorige Saure entsteht als Zwischenprodukt bei dem Zerfall des Chlorwassers in Salzsaure und Sauerstoff Dabei bildet sich zunachst unterchlorige Saure und Salzsaure nach der Formel

$$H_2O + Cl_2 = HCl + HOCl,$$

und dann setzen sich 2 Molekule unterchlorige Saure in Salzsaure und Wasser um

$$2\,HOCl = 2\,HCl + O_2$$

Ich erwähne hier diese Säure deshalb, weil eines ihrer Salze, das unterchlorigsaure Calcium oder der Chlorkalk, eine sehr ausgedehnte Verwendung als Bleichmittel findet. Er stellt ein weißes, stark chlorähnlich riechendes Pulver dar. Da das Calcium-Ion zweiwertig ist, braucht es zur Salzbildung mit der einbasischen unterchlorigen Säure 2 Säurereste. Würden wir metallisches Calcium in unterchloriger Säure lösen, so erhielten wir direkt Chlorkalk nach der Formel

$$Ca + 2\,HClO = Ca(ClO)_2 + H_2$$

Auf der rechten Seite wird das ClO in eine Klammer gesetzt, um anzudeuten, daß die G r u p p e ClO zweimal vorhanden ist, nicht, daß etwa nur das Sauerstoffatom doppelt vorkommt. Stellen wir die 2 Wertigkeiten des Calciumatoms durch 2 Striche dar, so können wir uns das Molekül des Chlorkalks so aussehend vorstellen

$$\mathrm{Ca}\left\langle \begin{array}{l} \mathrm{O-Cl} \\ \mathrm{O-Cl} \end{array}\right.$$

Eine derartige Formel, die angibt, auf welche Weise die einzelnen Teile eines Moleküls durch ihre Wertigkeiten miteinander verkettet sind, nennt man eine „Strukturformel".

Natürlich stellt man Chlorkalk im großen auf ganz andere Weise dar, und zwar dadurch, daß man über Calciumhydroxyd Chlorgas leitet. Dabei entsteht dann
Formel

$$2\,Ca(OH)_2 + 2\,Cl_2 = Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2\,H_2O$$

Neuerdings neigt man zu der Annahme, daß in dem unterchlorigsauren Calcium nicht ein einfaches Salz der unterchlorigen Säure, sondern ein gemeinsames Calciumsalz der Chlorwasserstoffsäure und der unterchlorigen Säure vorliegt. Das Calciumsalz des Chlorwasserstoffs ist natürlich Calciumchlorid, denn

$$\mathrm{Ca} + 2\,\mathrm{HCl} = \mathrm{Ca}\left\langle \begin{array}{l} \mathrm{Cl} \\ \mathrm{Cl} \end{array}\right. + \mathrm{H_2}$$

Das Calciumsalz der unterchlorigen Säure hat, wie wir gesehen haben, die Strukturformel

$$\mathrm{Ca}\left\langle \begin{array}{l} \mathrm{O-Cl} \\ \mathrm{O-Cl} \end{array}\right.$$

Wenn nun aus beiden ein gemeinsames Salz gebildet wird, so erhalten wir einen Körper von der Strukturformel

$$\mathrm{Ca}\left\langle \begin{array}{l} \mathrm{Cl} \\ \mathrm{OCl} \end{array}\right.$$

In ihm ist die eine Wertigkeit des Calciums durch den Rest der Salzsäure — Cl′, die andere durch den Rest der unterchlorigen Säure — OCl′ ausgeglichen. Nach dieser Theorie käme also dem Chlorkalk die Formel $CaOCl_2$ zu.

Chlorkalk wird auch im Laboratorium des Chemikers viel gebraucht. Er ist nämlich ein ebenso bequemes Mittel zur Darstellung von Chlor wie von Sauerstoff. Zur Gewinnung von Chlor übergießt man ihn einfach mit verdünnter Salzsäure. Dann nimmt der Wasserstoff der Salzsäure den Sauerstoff aus dem Chlorkalk (der dadurch zu Calciumchlorid wird) und bildet Wasser, während das Chlor der Salzsäure frei wird.

$$Ca(OCl)_2 + 4\,HCl = 2\,H_2O + CaCl_2 + 2\,Cl_2$$

Schreibt man der besseren Übersicht wegen die einzelnen Atome nebeneinander und verbindet diejenigen, die neue Körper bilden, durch punktierte Linien, so stellt sich die Reaktion folgendermaßen dar:

$$\underbrace{Ca\begin{array}{c}O\,O\\Cl\,Cl\end{array}}_{\text{1 Chlorkalk}} + \underbrace{\begin{array}{c}H\;Cl\\H\;Cl\\H\;Cl\\H\;Cl\end{array}}_{\text{4 Salzsäure}} = \underbrace{Ca\,Cl_2}_{\text{Calciumchlorid}} + \underbrace{2\,H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{2\,Cl_2}_{\text{Chlor}}$$

Es kann nicht genug empfohlen werden, sich den Verlauf komplizierterer Reaktionen in dieser Weise klar zu machen. Nimmt man für den Chlorkalk die zweite Formel $CaOCl_2$ an, so verläuft die Reaktion nach der Gleichung

$$CaOCl_2 + 2\,HCl = CaCl_2 + H_2O + Cl_2$$

Man braucht jetzt nur 2 Moleküle Salzsäure, weil nur ein Sauerstoffatom im Chlorkalk zur Bildung von Wasser vorhanden ist. Man erhält aber nur ein Molekül Chlor.

Die Bildung von Sauerstoff geschieht durch Zusammenbringen von Chlorkalk mit Wasserstoffsuperoxyd nach der Formel

$$Ca(ClO)_2 + 2\,H_2O_2 = CaCl_2 + 2\,H_2O + 2\,O_2$$

oder

$$CaOCl_2 + H_2O_2 = CaCl_2 + H_2O + O_2$$

Ich habe hier zwei Gasentwicklungsflaschen. In der ersten befindet sich Chlorkalk und Salzsäure, in der zweiten Chlorkalk und Wasserstoffsuperoxyd. Die entwickelten Gase werden wie gewöhnlich in Zylindern aufgefangen. Sie erkennen im ersten leicht das Chlor an seiner grünen Farbe. In den zweiten Zylinder tauchen wir einen glimmenden Holzspan. Er flammt sofort auf, womit wir also auch den Nachweis erbracht haben, daß wir tatsächlich Sauerstoff vor uns haben.

Die Chlorsäure, $HClO_3$, entsteht direkt in Form ihrer Salze durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf unterchlorigsaure Salze, z. B.

$$NaClO + 2\,HClO = NaClO_3 + 2\,HCl$$

Freie Chlorsäure ist eine ziemlich dickflüssige, farblose und stark saure Flüssigkeit, die sich durch Eindampfen bis zu einem Gehalt von 40 % Chlorsäure bringen läßt. Bei dem Versuch, sie noch weiter zu konzentrieren, zersetzt sie sich unter Freiwerden von Chlor. Leinwand oder Papierstreifen, die mit starker Chlorsäure getränkt werden, entzünden sich, da der durch die zersetzende Wirkung der organischen Substanzen freiwerdende Sauerstoff höchst energische Oxydationswirkungen ausübt.

Die Salze der Chlorsäure sind in Lösungen viel beständiger als die unterchlorigsauren Salze (siehe S. 60) und üben infolgedessen keine oxydierenden Wirkungen aus. Dagegen geben sie beim Schmelzen ihren Sauerstoff ab und werden dadurch zu Chloriden. Hierauf gründet sich eine der gebräuchlichsten Methoden zur Gewinnung von Sauerstoff. Man erhitzt irgend ein chlorsaures Salz, meist das chlorsaure Kali, und erhält dadurch direkt Sauerstoff und als Rückstand Kaliumchlorid nach der Formel

$$2\,KClO_3 = 2\,KCl + 3\,O_2$$

Der beim Schmelzen freiwerdende Sauerstoff übt natürlich in statu nascendi (siehe S. 32) sehr heftige Oxydationswirkungen aus. Dies will ich Ihnen dadurch zeigen, daß ich einen glimmenden Span in geschmolzenes, noch flüssiges chlorsaures Kalium einführe. Sie sehen, mit welch ungeheurem Glanze die Verbrennung sogar innerhalb der Flüssigkeit vor sich geht. Man macht von dieser, die Verbrennung durch Abgabe von Sauerstoff anfachenden Kraft der chlorsauren Salze in der Feuerwerkerei und der Sprengstofftechnik Gebrauch. Mit anderen Körpern, wie z. B. Schwefel, Metallpulvern usw. gemischt, explodieren chlorsaure Salze sehr heftig. Ich habe hier in eine unglasierte Reibschale eine minimale Menge einer Mischung aus Schwefel und chlorsaurem Kali geschüttet. Sobald ich das Gemisch mit der Mörserkeule zerreibe, können Sie die peitschenknallähnlichen Explosionen hören. Eine Mischung von chlorsaurem Kalium und Magnesiumpulver ist das in der Photographie verwandte „Blitzlicht". Wegen der Explosionsgefahr muß man mit dem Pulver sehr vorsichtig umgehen und es vor Reibung oder heftigen Stoßen schützen.

Konzentrierte Schwefelsäure entwickelt aus chlorsauren Salzen ein gelbbraunes, bei Erwärmung heftig explodierendes Gas. Es hat die Formel ClO_2 und wird folglich Chlordioxyd genannt. Es übt ebenfalls energisch oxydierende Wirkungen aus. Ich kann Ihnen das dadurch zeigen, daß ich auf ein Gemisch von chlorsaurem Kalium und Zucker

einen Tropfen Schwefelsäure fallen lasse. Dadurch wird Chlordioxyd entwickelt, das das Gemisch sofort in Brand setzt. Ja sogar unter Wasser lassen sich leicht brennbare Körper durch Chlordioxyd entzünden: auf dem Boden eines Glases liegen wenige Gramm chlorsaures Kali und ein sehr kleines Stückchen Phosphor. Ich übergieße das Ganze mit Wasser und lasse aus einer Glasröhre einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zu dem Salz fließen. Es entwickelt sich Chlordioxyd, das den Phosphor in Brand setzt.

Die sauerstoffreichste Säure, die Überchlorsäure oder Perchlorsäure, $HClO_4$, entsteht bei dem Erhitzen chlorsaurer Salze auf nicht zu hohe Temperatur. Dabei entweicht nämlich nur der dritte Teil des Sauerstoffs, und es entsteht Kaliumchlorid und überchlorsaures Kalium.

$$2\,KClO_3 = KCl + KClO_4 + O_2$$

Erst wenn man noch weiter erhitzt, zersetzt sich auch das überchlorsaure Salz in Kaliumchlorid und Sauerstoff:

$$KClO_4 = KCl + 2\,O_2,$$

so daß dann schließlich die oben schon angeführte Formel gilt,

$$2\,KClO_3 = 2\,KCl + 3\,O_2.$$

Die freie Säure entsteht aus dem überchlorsauren Kalium durch Erhitzen mit Schwefelsäure, analog der Art, in der wir Salpetersäure aus ihrem Kaliumsalz erhalten. (Siehe S. 51.) Sie ist eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit von etwa 1,7 spez. Gew. Die Handhabung dieser konzentrierten Säure ist gefährlich, da sie, auf die Haut gebracht, schmerzhafte Wunden erzeugt und brennbare Substanzen unter Explosion oxydiert. Verdünnte Säure läßt sich dagegen ohne Gefahr handhaben.

Durch Phosphorsäureanhydrid P_2O_5, das bekanntlich sehr begierig Wasser anzieht und sich dadurch in Phosphorsäure verwandelt, kann man der Perchlorsäure Wasser entziehen und dadurch ihr Anhydrid erhalten.

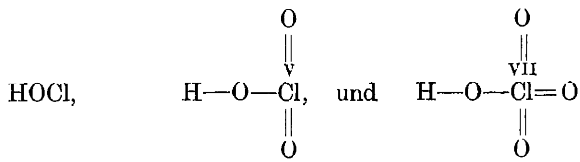
$$2\,HClO_4 + P_2Cl_5 = Cl_2O_7 + 2\,HPO_3$$

Das Perchlorsäureanhydrid oder Chlorheptoxyd ist eine relativ beständige, farblose Flüssigkeit, die bei $+ 82^0$ siedet.

Unter der Annahme, daß Chlor und Wasserstoff einwertig, Sauerstoff zweiwertig ist, könnte man die Konstitutionsformeln der verschiedenen Säuren des Chlors folgendermaßen schreiben:

$$H - Cl = HCl = \text{Salzsäure, Chlorwasserstoff}$$
$$H - O - Cl = HOCl = \text{Unterchlorige Säure}$$
$$H - O - O - O - Cl = HClO_3 = \text{Chlorsäure}$$
$$H - O - O - O - O - Cl = HClO_4 = \text{Perchlorsäure}$$

Dieser Annahme widerspricht aber die Tatsache, daß gerade die Säure, deren Molekül die längste Kette bildet, die Perchlorsäure, die beständigste ist, während die Erfahrung lehrt, daß stets kurze Ketten beständiger als lange sind. Man nimmt deshalb an, daß das Chlor in seinen Säuren in verschiedenen Wertigkeiten auftritt, und zwar ein-, fünf- und siebenwertig. Danach schreibt man die verschiedenen Konstitutionsformeln



Unterchlorige Säure — Chlorsäure — Perchlorsäure

Wir wenden uns nun zu der Betrachtung noch einiger anderer Elemente, die mit dem Chlor große Ähnlichkeiten aufweisen, vor allem die, mit Wasserstoff Säuren zu bilden. Wie wir vorher sahen, ist es für unsere heutigen Begriffe ja durchaus nichts Merkwürdiges, daß es sauerstofffreie Säuren gibt, ebensowenig, wie es uns wundernimmt, daß diese Säuren mit Metallen Salze bilden können (siehe S. 48). Zu Zeiten Lavoisiers aber, zu denen man annahm, daß eine Säure, und damit natürlich auch ein Salz, unbedingt Sauerstoff enthalten müsse, setzte die Fähigkeit eines Elementes wie Chlor, direkt mit Metallen Salze zu bilden, sehr in Erstaunen. Man nannte deshalb Chlor und die anderen Metalle von gleichem Verhalten „Salzbildner" oder „Halogene"[1].

Ein auch in seinem Äußeren dem Chlor sehr nahestehendes Element ist das Fluor. Es findet sich in der Natur hauptsächlich in Form seines Calciumsalzes, CaF_2, aus dem das bekannte Mineral Flußspat besteht. Eine Verbindung des Fluors mit Natrium und Aluminium ist das Mineral Kryolith. Der Name Fluor ist abgeleitet von Flußspat (fluo, lat., heißt „ich fließe"), und Flußspat selbst hat seinen Namen daher, weil gewisse schwerschmelzende Gemische bei seinem Zusatz leichtflüssiger werden.

Fluor ist ein Gas von etwas hellerer Farbe als die des Chlors. Sein spez. Gew. ist 1,2, sein Atomgewicht 19 (18,9). Wenn man das Gas mit flüssiger Luft kühlt, kondensiert es sich zu einer gelben Flüssigkeit. Die Affinität des Fluors zu anderen Elementen ist noch wesentlich größer als die des Chlors. Mit Wasserstoff vereinigt es sich sogar noch bei außerordentlich niedrigen Temperaturen unter Explosion zu dem der Salzsäure analogen Fluorwasserstoff HF. Entgegen dem Verhalten der Salzsäure kann aber der Fluorwasserstoff durch kein Oxydationsmittel zu Wasser und freiem Fluor oxydiert werden. Infolge der enormen Reaktionsfähigkeit des Fluors und des eben beschriebenen ab-

[1]) ἅλς (hals), Salz, γεννάω (gennao), ich erzeuge

weichenden Verhaltens des Fluorwasserstoffs hat es lange gedauert, bis es gelang, freies Fluor darzustellen. Dies erreichte erst der französische Chemiker Moissan im Jahr 1886, als er wasserfreien Fluorwasserstoff in einem Gefäß von Platin (einer der wenigen Körper, der gegen Fluor beständig ist) einer Elektrolyse unterwarf. Er spaltete dadurch den Fluorwasserstoff in seine beiden Bestandteile, und das so gewonnene Fluor konnte in Platinrohren, die an beiden Enden mit Platten aus durchsichtigem Flußspat verschlossen waren, aufbewahrt und untersucht werden.

Merkwürdig muß uns die Tatsache berühren, daß trotz der großen Verwandtschaft des Fluors zu anderen Elementen keine einzige Verbindung mit Sauerstoff bekannt ist. Hierin liegt ein wesentlicher Unterschied von dem Chlor und eine Analogie zu dem Verhalten der Edelgase, die wir als Begleiter der atmosphärischen Luft kennen lernten, und die ebenfalls keine Verbindungen mit dem Sauerstoff eingehen.

Fluorwasserstoff, die fast einzige praktisch verwandte Verbindung des Fluors, entsteht auf dieselbe Weise aus einem Fluorid beim Erwärmen mit Schwefelsäure, wie wir Chlorwasserstoff aus einem Chlorid mit Schwefelsäure erhielten. Verwenden wir also z. B. den schon oben erwähnten Flußspat, Calciumfluorid von der Formel CaF_2, und erwärmen ihn mit Schwefelsäure, so werden die zwei einwertigen Wasserstoffionen der Schwefelsäure durch ein zweiwertiges Calciumion des Calciumfluorides ersetzt, und es entsteht schwefelsaures Calcium und Fluorwasserstoff:

$$CaF_2 + H_2SO_4 = 2\,HF + CaSO_4$$

oder, wenn wir den Vorgang in Ionengleichungen ausdrücken:

$$Ca^{\cdot\cdot} + \underbrace{2\,F'}\, + \underbrace{2\,H^{\cdot}} + SO_4'' = 2\,HF + CaSO_4$$

Wie Chlorwasserstoff, so ist auch der Fluorwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas von stechendem und die Atmungsorgane außerordentlich angreifendem Geruch. Gasförmiger Fluorwasserstoff wird von Wasser unter Erhitzung in großen Mengen absorbiert, wobei wäßrige Fluorwasserstoffsäure oder „Flußsäure“ entsteht. Die Flußsäure erzeugt, auf die Haut gebracht, äußerst langsam heilende und schmerzhafte Wunden, ätzt und löst auch Substanzen, die im allgemeinen für unlöslich gehalten werden, so z. B. Kieselsäure und Glas. Kieselsäure ist ein Hauptbestandteil sehr vieler Mineralien, wie z. B. Granit, Feldspat und fast aller, deren wesentlicher Bestandteile nicht Kalk ist. Quarz (Bergkrystall, Topas, Amethyst usw.) ist reine, durch minimale Beimengungen verschieden gefärbte Kieselsäure. Alle diese Mineralien können durch Auflösen in Flußsäure einer chemischen Untersuchung zugänglich gemacht, wie man sagt, „aufgeschlossen“ werden. Da Kieselsäure auch

ein wesentlicher Teil des Glases ist, wird auch dieses von Flußsäure gelöst, und man benutzt sie deshalb, um Zeichnungen, Thermometerskalen und ähnliches in Glas zu ätzen. Natürlich kann sie deshalb nicht in Glasgefäßen aufbewahrt werden, sondern man muß dazu Flaschen von Platin, Paraffin oder Guttapercha verwenden.

Die Salze des Fluorwasserstoffs heißen Fluoride. Am häufigsten kommt in der Natur das schon oben erwähnte Calciumfluorid, CaF_2, vor. Es krystallisiert in schönen durchsichtigen, verschieden gefärbten würfelförmigen Krystallen als Flußspat. Künstlich erhält man es beim Zusammenbringen von Flußsäure mit der Lösung irgendeines Calciumsalzes als schleimigen Niederschlag, der getrocknet ein weißes, in Wasser unlösliches Pulver darstellt.

Ich möchte Ihnen hier durch einen Versuch zeigen, daß man aus Flußspat beim Erwärmen Fluorwasserstoff erhält, und daß dieser Glas ätzt. Auf dem Boden einer flachen Bleischale liegt etwas pulverisierter Flußspat. Ich gebe konzentrierte Schwefelsäure zu, bedecke das Ganze mit einer Glasplatte und erwärme gelinde. Die Unterseite der Glasplatte ist mit Wachs überzogen, in das ich mit einer Nadel die Formel des Fluorwasserstoffs, HF, eingeritzt habe, so daß an diesen Stellen das Glas bloßgelegt ist. Wir lassen dem Fluorwasserstoff nun eine kleine Weile Zeit, um ordentlich auf das Glas einwirken zu können, dann entfernen wir das Wachs und werden die Formel HF in die Platte eingeätzt finden.

Weitere Verbindungen des Fluors haben vorderhand für uns noch kein Interesse, wir werden vielleicht später noch auf die eine oder andere zurückkommen.

Wir haben nun noch zwei andere, zur Gruppe der Halogene gehörende Elemente zu betrachten. Das erste davon ist das **Brom**, eine dunkelbraune Flüssigkeit von höchst angreifendem und widerwärtigem Geruch. Daher auch ihr Name[1]). Das Atomgewicht des Broms ist 80 (79,3), sein spez. Gew. 3,1. (Da Brom bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, ist sein spez. Gew. natürlich auf Wasser als Einheit bezogen, nicht, wie bei den Gasen, auf Luft.) Der Siedepunkt des Broms ist niedrig, er liegt schon bei 63°. Jedoch verwandelt es sich auch schon bei gewöhnlicher Temperatur in seinen braunroten Dampf, der aus einzelnen Molekülen Br_2 besteht. Bei höherer Temperatur aber dissoziieren die Moleküle nach der Gleichung $Br_2 = 2\,Br$. Diese Erscheinung der Dissoziation der Moleküle in Dämpfen bei Erhöhung der Temperatur ist sehr allgemein. Auch erhitztes Chlorgas, Fluor, Joddampf, den wir gleich kennen lernen werden, verhalten sich so. (Siehe auch S. 45.) Über den Unterschied zwischen Gasen und Dämpfen

[1]) βρῶμος (bromos) Gestank.

werden wir später noch genauer zu sprechen haben. — Ich darf Sie hier vielleicht an den Versuch erinnern, den wir anstellten, um die verschiedenen Geschwindigkeiten der Diffusion in Wasserstoff und Luft sichtbar zu machen. (Siehe S. 17.) Der braunrote Dampf, den Sie damals im Wasserstoff, als in dem spezifisch leichteren Gas, schneller aufsteigen sahen als in Luft, war Bromdampf.

Das Brom ist in der Natur zwar sehr verbreitet, nirgends aber in großen Mengen oder in freiem Zustand anzutreffen. Es ist fast immer ein Begleiter des Chlors, und in allen an Chloriden reichen Wassern, also vor allem im Meerwasser, in Mineralwassern und Solquellen kommt Brom in geringen Mengen vor.

Es wurde von Balard im Jahre 1826 bei der Bereitung von Salz aus Meerwasser in dessen Rückstanden entdeckt.

Im großen gewinnt man das Brom aus den Ruckstanden der Staßfurter Kalibergwerke. Bei Staßfurt befinden sich große Salzlager, die außer aus (später zu besprechenden) Verbindungen des Kaliums auch aus Magnesiumchlorid bestehen, dem etwa 1/3 % Magnesiumbromid beigemengt ist. Man zersetzt das Magnesiumbromid durch Chlor, wobei sich Magnesiumchlorid und freies Brom bilden, entsprechend der Formel

$$MgBr_2 + Cl_2 = MgCl_2 + Br_2$$

Daß Chlor tatsächlich fahig ist, Brom aus seinen Verbindungen frei zu machen, will ich Ihnen gleich zeigen: Ich habe hier in einem Reagenzglas eine vollkommen farblose Lösung von Kaliumbromid. Ich gebe einige Tropfen Chlorwasser hinzu, und sofort farbt sie sich durch ausgeschiedenes Brom gelb.

Brom ist nur in geringem Maß, bis zu etwa 3 %, in Wasser löslich. Die Losung ist gelb, hat den Geruch des Broms und heißt Bromwasser.

Das Bromwasser wird am Lichte genau so zersetzt wie Chlorwasser. Es bildet sich Bromwasserstoff und Sauerstoff.

$$2\,Br_2 + 2\,H_2O = 4\,HBr + O_2$$

Bromwasser wirkt also ebenfalls oxydierend. Die Affinitat des Broms zum Wasserstoff ist, wie hieraus hervorgeht, auch groß, aber nicht so groß wie die des Chlors. Hinsichtlich der Affinitat zu anderen Elementen ist zu bemerken, daß das Brom auch hierin dem Chlor sehr ahnelt, daß es sich also mit den meisten Metallen leicht, mit einigen sogar unter Feuererscheinung verbindet. Jedoch ist diese Verbindung zwischen Brom und Metall nicht so fest wie die zwischen Chlor und Metall, und daher kommt es, daß Chlor aus Bromiden das Brom in Freiheit setzt und sich mit dem uberbleibenden Metall zu einem Chlorid verbindet.

Das Brom findet eine mannigfache Anwendung sowohl in der chemischen und photographischen Industrie als auch als Arzneimittel. Reines Brom kann naturlich nicht eingenommen werden, weil es viel

zu sehr atzt Dagegen gebraucht man es sehr viel in der Form der Bromide, besonders als Kaliumbromid unter dem Namen „Bromkali“ als Schlafmittel, da die Bromverbindungen die Nerven- und Herztatigkeit herabsetzen

Der Bromwasserstoff laßt sich nur außerst schwer auf dieselbe Weise erhalten, auf die wir Chlor- und Fluorwasserstoff darstellen Sobald man namlich ein Bromid mit verdunnter Schwefelsaure erwarmt, entsteht nach der Formel

$$2\,KBr + H_2SO_4 = 2\,HBr + K_2SO_4$$

wohl Bromwasserstoff, jedoch lost er sich in der verdunnten Schwefelsaure sofort auf Verwendet man stattdessen konzentrierte Schwefelsaure, so wird der entstehende Bromwasserstoff zersetzt Man stellt ihn praktisch her, indem man ein Bromid mit konzentrierter Phosphorsaure zersetzt, z B

$$NaBr + H_3PO_4 = HBr + NaH_2PO_4$$

Bromwasserstoff ist ebenfalls ein Gas von stechendem Geruch, das von Wasser in großen Mengen absorbiert wird Die waßrige Bromwasserstoffsaure enthalt bei Zimmertemperatur etwa 50 % Bromwasserstoff und ist uber 1½ mal so schw…

Die Verbindungen de…
des Chlors, jedoch bestand …
sprechende Überbromsaure …
kannt

Bromstickstoff verhalt sich genau wie Chlorstickstoff

Das letzte Element aus der Gruppe der Halogene, das **Jod**, bildet graue, metallglanzende, schwere Blattchen von eigentumlichem, etwas an Chlor erinnerndem Geruch Jod hat ein Atomgewicht von 126, sein spez Gew ist 5 (4,9) Es hat dasselbe Vorkommen wie Brom und Chlor

An den Kusten von Schottland, Irland und Frankreich wurde es aus den Aschenruckstanden verschiedener Seetangarten gewonnen, in deren Geweben es sich findet Diese 0,5—2 % Kaliumjodid enthaltende Tangasche heißt „Kelp“ oder „Varec“ Seitdem man aber gelernt hat, das Jod aus den chilenischen Salpeterlagern zu gewinnen, ist der Kelp-Industrie eine große Konkurrenz erwachsen, und heute stellt man fast nur noch aus chilenischem Rohmaterial Jod her Die Salpeterlager von Chile (siehe S 53) enthalten etwa 0 05 % Jod in Form jodsaurer Salze

Auch im tierischen Organismus findet sich Jod, speziell in dem „Thyrojodin“[1] der Schilddruse Seitdem man eine Beziehung des Jods zu der Schilddruse erkannt hat, behandelt man Anschwellungen dieses Organs (Kropf) erfolgreich durch Zufuhr von Jod oder Jodver-

[1] Thyroidea, die Schilddruse

bindungen Auch auf Schwellungen anderer Drüsen wirkt Jod günstig ein, so daß es als Arzneimittel viel gebraucht wird

Jod ist schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr flüchtig, wenn man einen Jodkrystall auf die Haut bringt, wird sie braun gefärbt Nach einiger Zeit ist die Braunfärbung aber wieder verschwunden, weil das Jod sich verflüchtigt hat Bei 115° schmilzt es, bei 184° siedet es und verwandelt sich dabei in seinen dunkelvioletten Dampf, der Veranlassung zu dem Namen „Jod"[1]) gegeben hat Bis zu etwa 600° kommt den Molekülen im Joddampf die Formel J_2 zu Bei weiterer Steigerung der Temperatur dissoziieren sie aber, wie schon oben erwähnt, in J + J Der Joddampf ist fast 9 mal (8,7) schwerer als Luft Wenn man ihn abkühlt, so verdichtet er sich wieder zu kleinen Kryställchen von Jod. Wenn man aus dem Dampf eines festen Körpers durch Abkühlen den ursprünglichen Körper wieder erhalten kann, so sagt man, die Substanz sei sublimierbar; das Verfahren selbst nennt man eine Sublimation, während man bei flüssigen Körpern im gleichen Falle von Destillation spricht Um Ihnen die Sublimation des Jods hier vorführen zu können, habe ich auf den Boden einer dünnwandigen Porzellanschale eine kleine Menge Jod geschüttet. Ich stürze nun einen geräumigen Glastrichter über das Ganze und erwärme Sehr bald können Sie die Bildung des violetten Joddampfes beobachten, und nach einiger Zeit werden Sie die Innenseite des Trichters mit dichten Krusten von Jod bedeckt finden

Jod löst sich nur in sehr geringem Maße in Wasser Ein Teil Jod erfordert 7000 Teile Wasser, um gelöst zu werden. Die Flüssigkeit ist dann gelb gefärbt. Wenn das Wasser Jodkalium oder auch andere Salze, z B Chlorammonium, enthält, so wird bedeutend mehr Jod mit brauner Farbe gelöst Das Jodwasser setzt sich am Licht, ähnlich wie Chlorwasser, in Jodwasserstoff und Sauerstoff um, übt jedoch kein bleichende Wirkung aus

In Alkohol und Äther löst sich Jod mit Leichtigkeit zu einer tiefbraunen Flüssigkeit Alkoholische Jodlösung wird in den Apotheken als „Jodtinktur" vorrätig gehalten Die Lösung des Jods in Schwefelkohlenstoff ist violett.

Ein ganz merkwürdiges Verhalten zeigt Jod zu Stärke, die nämlich durch die geringsten Spuren dieses Elementes intensiv blau gefärbt wird Was eigentlich in dieser blauen Verbindung vorliegt, ist noch nicht mit Sicherheit ermittelt Sie erinnern sich vielleicht, daß wir zum Nachweis des Ozons einen besonders präparierten Papierstreifen benutzten, der unter seiner Einwirkung blau wurde (siehe S 16) Der Streifen war mit Stärkekleister getränkt, in dem etwas Kaliumjodid aufgelöst war, man nennt solches Papier deshalb Jodkalistärkepapier Das energisch

---

[1]) ἰοειδής (ioeides), veilchenfarbig

oxydierende Ozon setzt das Jod des Kaliumjodids in Freiheit, und dieses färbt wieder die Stärke blau. Ich habe hier einen großen Zylinder voll Wasser, zu dem ich jetzt eine geringe Menge dünnen Stärkekleister gebe, wonach ich das Ganze gut durcheinandermische. Ich füge nun einen Tropfen Jodtinktur zu, und sofort färbt sich die Flüssigkeit intensiv blau. In der Stärke besitzen wir also ein sehr gutes Erkennungsmittel, wie man sagt, ein empfindliches „Reagens" auf freies Jod.

Eine weitere Eigentümlichkeit des Jods besteht in seiner starken Einwirkung auf die Schleimhäute, speziell die des Rachens und der Nase. Wenn man länger mit Jod zu tun hat und sich nicht vor dem Einatmen seines Dampfes schützt, so entstehen Entzündungen der Schleimhäute, die eine ähnliche Reihe von Symptomen ergeben wie ein heftiger Katarrh, und die man deshalb als „Jodschnupfen" bezeichnet. Die Salze des Jods bewirken innerlich genommen zunächst eine Steigerung aller Stoffwechselvorgänge, in größeren Gaben rufen auch sie die Erscheinungen des Jodschnupfens hervor.

Die Auffindung des Jods fällt in das Jahr 1811, wo es Courtois im Kelp (siehe S. 69) entdeckte.

In seinen Verbindungen verhält sich Jod meist ähnlich wie Brom und Chlor. Aus demselben Grund wie der Bromwasserstoff ist auch der Jodwasserstoff nicht durch Erwärmen eines Jodids mit Schwefelsäure darstellbar. Um ihn zu erhalten, muß man komplizierte, für uns hier noch nicht verständliche Methoden anwenden. Ein sehr elegantes, jedoch nur theoretisches Interesse beanspruchendes Verfahren ist die direkte Vereinigung der Elemente Jod und Wasserstoff, die bei Gegenwart von fein verteiltem Platin gelingt. Hierbei wirkt das Platin rein durch seine Gegenwart auf die beiden Elemente so ein, daß sie sich zu Jodwasserstoff vereinigen, während es sich selbst dabei absolut nicht verändert. Eine derartige Einwirkung nennt man katalytisch, Substanzen, die sie hervorzubringen vermögen, Katalysatoren. So wirken z. B. auch die mit Kupfersalzlösungen getränkten Bimssteine bei dem Deaconschen Verfahren zur Chlorgewinnung als „Katalysatoren" (siehe S. 55). Wie die übrigen Halogenwasserstoffsäuren ist auch Jodwasserstoff in hohem Grade in Wasser löslich. Von seinen Salzen wird hauptsächlich das Kaliumjodid viel gebraucht, das in Würfeln kristallisiert und sich bereits im gleichen Gewicht Wasser unter starker Erniedrigung der Temperatur löst.

Jod bildet nur eine Verbindung mit Sauerstoff, nämlich das Jodpentoxyd J_2O_5. Man nimmt an, daß in ihm das Jod fünfwertig auftritt, eine Theorie, die durch die Entdeckung eines Jodpentafluorids, J_2F_5, eine starke Stütze erhalten hat. Man kann das Jodpentoxyd auch als Jodsäureanhydrid betrachten, denn mit Wasser bildet es sofort Jodsäure:

$$J_2O_5 + H_2O = H_2J_2O_6$$

Häufig findet man für Jodsäure nur die Hälfte der obigen Formel angegeben HJO_3. Da aber die Jodsäure saure Salze bilden kann, muß sie mindestens zweibasisch sein (siehe S. 49), so daß ihr die oben angeführte Formel $H_2J_2O_6$ zukommt. Jodsäureanhydrid ist eine weiße, feste Substanz, die erst bei 300° ihren Sauerstoff abgibt, also viel beständiger ist als die teilweise sogar explosiven Sauerstoffverbindungen des Chlors und des Broms. Jodsäure ist ebenfalls ein fester, weißer Körper, den man auch erhalten kann, wenn man Jod mit stark oxydierenden Substanzen, wie z. B. Salpetersäure, behandelt:

$$3\,J_2 + 10\,HNO_3 = 3\,H_2J_2O_6 + 10\,NO + 2\,H_2O$$

Die Salze der Jodsäure können sich ebenso bilden wie die der Chlorsäure (siehe S. 63). Da aber Jod viel leichter Sauerstoff aufnimmt als Chlor, so kann man jodsaure Salze auch dadurch erhalten, daß man in die Lösung eines chlorsauren Salzes, der man etwas Salpetersäure zur Unterstützung der Oxydation beigefügt hat, unter Erwärmen Jod einträgt. Es entsteht dann eine lebhafte Chlorentwickelung, da das Jod das Chlor aus dem chlorsauren Salz austreibt und sich selbst an dessen Stelle setzt. Beim Erkalten krystallisiert dann jodsaures Salz aus, z. B.

$$2\,KClO_3 + 2\,J = K_2J_2O_6 + Cl_2$$

Nun möchte ich Ihnen auch noch die explosiven Eigenschaften einer Halogenstickstoffverbindung vorführen. Wir konnten den Chlor- und Bromstickstoff deshalb nicht darstellen, weil wir es bei diesen Körpern weder in der Hand haben, eine bestimmte, leicht verteilbare Menge darzustellen, noch die Explosion willkürlich hervorzurufen (siehe S. 60). Jodstickstoff aber läßt sich leicht in den kleinsten Mengen herstellen, und er ist auch nicht so explosibel, daß wir ihn nicht bei einiger Vorsicht handhaben könnten.

Wir erhalten J o d s t i c k s t o f f als einen schwarzen Körper von wechselnder, nicht genau bestimmter Zusammensetzung, wenn wir Jod mit Ammoniak übergießen und das Ganze eine kleine Weile sich selbst überlassen. Ich habe in eine Schale eine minimale Quantität fein zerriebenen Jods gebracht, die ich nun mit Ammoniak übergieße. Es bildet sich ein schwarzes Pulver, das ich noch feucht in sehr kleinen Mengen auf kleine Stückchen Filtrierpapier verteile und trocknen lasse. Sobald ich nun mit einer Federfahne, ja nur durch schwachen Luftstrom, der Jodstickstoff streife, werden Sie den scharfen, hohen Knall der Explosion hören und den violetten Joddampf entweichen sehen.

Wir haben hiermit den Schluß unserer Betrachtungen der Halogengruppe erreicht, und es bleibt mir nur noch übrig, Ihnen verschiedene Zusammenhänge und Gesetzmäßigkeiten innerhalb dieser Gruppe ins Gedächtnis zurückzurufen.

Zunachst stellen wir noch einmal fest, daß samtliche vier Halogene sauerstofffreie Sauren bilden, die mit Metallen und Alkalien (siehe S 48) Salze bilden konnen Daher ihr Name Gemeinsam ist allen Halogenwasserstoffsauren, daß sie bei gewohnlicher Temperatur gasformig, aber in hohem Maß in Wasser loslich sind

Bei den Verbindungen der Halogene mit Sauerstoff nimmt das Fluor insofern eine Ausnahmestellung ein, als es uberhaupt keine bildet

Die ubrigen drei Elemente bilden alle Verbindungen mit Sauerstoff (und Hydroxyl), aber sie halten ihn verschieden stark fest Die Affinitat zum Sauerstoff wachst mit steigendem Atomgewicht, wahrend die Affinitat zum Wasserstoff mit steigendem Atomgewicht sinkt Nehmen wir also an, immer das letztgenannte Element habe die starkste Affinitat, so stellt sich die Sache untereinandergeschrieben so dar

Affinitat zu Sauerstoff		Affinitat zu Wasserstoff
|	F	↑
|	Cl	|
|	Br	|
↓	J	|

Die Atomgewichte der Halogene stehen uberhaupt in ganz eigentumlichen Beziehungen zueinander Wenn man namlich die Summe der Atomgewichte des Chlors und Jods durch zwei dividiert, so erhalt man sehr annahernd das Atomgewicht des Broms

$$\frac{35\,5\ (\mathrm{Cl}) + 126{,}9\ (\mathrm{J})}{2} = 81{,}2\ (\mathrm{Br}) \qquad (\text{Tatsachlich } 79{,}9\ )$$

Mathematisch ausgedruckt sagt man Das Atomgewicht des Broms bildet das (arithmetische) Mittel zwischen den Atomgewichten des Chlors und des Jods Dieses Verhaltnis zwischen den Atomgewichten dreier Elemente werden wir noch ofters antreffen Man sagt auch haufig Chlor, Jod und Brom bilden miteinander eine „Triade" Mit steigendem Atomgewicht beobachten wir weiterhin eine Anderung des Aggregatzustandes Fluor und Chlor ist gasformig, Brom flussig, Jod fest, ein Intensiverwerden der Farbe Fluor hellgrun, Chlor gelbgrun, Brom dunkelbraun, Jod blauschwarz Außerdem erhoht sich auch der Schmelz- und der Siedepunkt sowie das spez Gew Stellen wir dies alles zum Schluß in Tabellenform zusammen, dann erhalten wir das folgende Schema

Elemente	Symbol	Atom-Gew.	Spez. Gew.	Schmelzp.	Siedepunkt
Fluor .	F	19	—	—	— 187°
Chlor	Cl	35,45	1,33 (flüssig)	— 102°	— 33,6°
Brom .	Br	79,9	3,1	— 7,3°	+ 63°
Jod	J	126,9	4,9	+ 114,5°	+ 184°

Elemente	Aggregatzust.	Farbe	Affinität zu H	Affinität zu O
Fluor . . .	Gasform	Hellgrün	Sehr stark	Gar keine
Chlor	Gasform	Gelbgrün	Stark	Schwach
Brom	Flüssig	Dunkelbraun	Mittelstark	Mittelstark
Jod	Fest	Blauschwarz	Schwach	Stark

Siebenter Vortrag.

Schwefel — Krystallsysteme — Schwefelwasserstoff — Sulfide — Sulfhydrate — Schweflige Säure — Schwefelsäure — Nomenklatur der Salze — Thioschwefelsäure — Überschwefelsäure — Chlorschwefel — Selen — Selenige Säure — Selensäure — Selenwasserstoff. — Tellur — Tellurige Säure. — Tellurtrioxyd — Tellurwasserstoff. — Gruppenübersicht

Ähnlich wie wir im letzten Vortrag eine Gruppe zusammengehörender Elemente betrachtet haben, wollen wir auch heute wieder eine Reihe von Grundstoffen besprechen, die durch eine Reihe gemeinsamer Eigenschaften zu einer Gruppe zusammengefaßt werden können, die man nach ihrem wichtigsten Vertreter die Schwefelgruppe nennt. Zu ihr zählen die Elemente Schwefel, Selen und Tellur, außerdem auch der Sauerstoff, der aber, ähnlich wie das Fluor bei den Halogenen, eine Ausnahmestellung einnimmt. Da wir ihn, als den wichtigsten Grundstoff überhaupt, gleich zu Anfang in den Kreis unserer Betrachtungen gezogen haben, wollen wir heute ganz von ihm absehen und uns nur darauf beschränken, zum Schluß festzustellen, was uns berechtigt, ihm eine Ausnahmestellung in der Schwefelgruppe zuzuweisen.

Schwefel findet sich in großen Mengen in freiem Zustand, vornehmlich in Sizilien (Girgenti), außerdem auch in Spanien und Kalifornien. In vulkanischen Gegenden trifft man regelmäßig Schwefel, teils frei, teils in Form seiner Verbindungen mit Wasserstoff und Sauerstoff. Sehr verbreitet ist der Schwefel in Verbindung mit Metallen, diese schwefelhaltigen Mineralien heißen entweder „Kiese“, „Glänze“ oder

Blenden' Bekannt ist z B Eisenkies, Kupferkies, Bleiglanz und Zink-
lende — samtlich Schwefelverbindungen der betreffenden Metalle
erner enthalten die weitverbreiteten Minerale Gips und Schwerspat
chwefel

Da der Schwefel in großen Mengen in unverbundenem Zustand
in der Natur vorkommt, gestaltet sich seine Gewinnung sehr ein-
ch Der noch mit Erde und anderen fremden Bestandteilen
erunreinigte Rohschwefel wird zu hohen Meilern aufgeschichtet,
denen einige Luftkanale angebracht sind, dann wird der Meiler

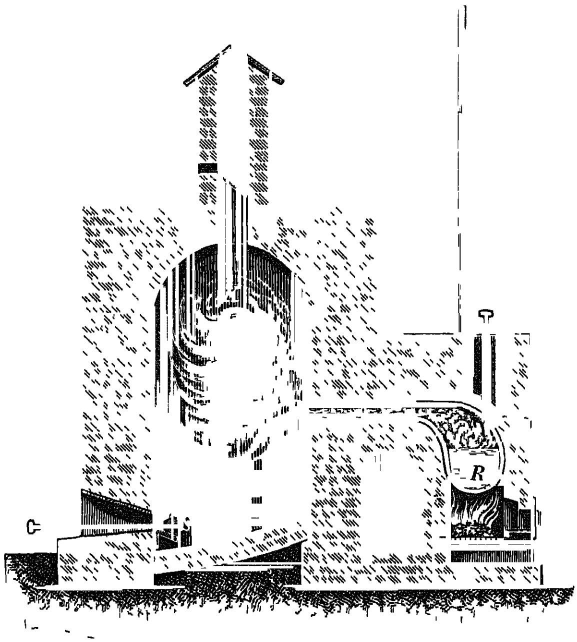


Fig 18
Sublimation des Rohschwefels

it Erde bedeckt, um die Luftzufuhr einzuschranken, und der
hwefel angezundet Ein Teil verbrennt dann, aber die Haupt-
asse schmilzt nur und sammelt sich auf dem Boden an, wo sie abge-
pft werden kann Dieser so gewonnene Schwefel wird dann nochmals
rch Sublimation (siehe S 70) aus gemauerten Retorten gereinigt
ig 18) Wenn das Gefaß, in das der Schwefeldampf stromt, noch
ihl ist, so verdichtet er sich zu einem feinen Pulver, den „Schwefel-
umen' Erhitzt sich aber das Verdichtungsgefaß, die „Vorlage" mit
r Zeit, dann schmilzt der Schwefel wieder wird in holzerne Formen
gossen (Fig 19) und gelangt dann als „Stangenschwefel' in den

Handel. In Amerika (Louisiana) schmilzt man große Schwefellager direkt mit überhitztem Wasser (siehe S 26) aus und fördert den flüssigen Schwefel mit Pumpen zutage. Es können auf diese Weise täglich leicht 2000 Tonnen Schwefel gewonnen werden.

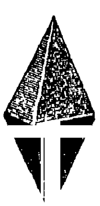


Fig 19 Gußform zur Herstellung des Stangenschwefels

Auch der Schwefel ist ein für den Haushalt der Natur sehr wichtiges Element. Im pflanzlichen Organismus findet er sich als Bestandteil des Pflanzeneiweißes und verschiedener Öle wie z B. des Senfols und des Knoblauchöls Auch im Tiereiweiß und in der Muskelsubstanz ist Schwefel enthalten, ebenso in den Haaren und der Hornsubstanz der Nägel Einige Bakterien besitzen die Fähigkeit, Schwefel zu assimilieren und als Nahrungsvorrat in sich aufzuspeichern

Schwefel ist ein blaßgelber, geruch- und geschmackloser fester Körper von dem Atomgewicht 32 (31,82) Sein Schmelzpunkt liegt ungefähr bei 115°, sein Siedepunkt bei 445°. Sein spezifisches Gewicht ist annähernd 2 Sehr auffallend verhält sich Schwefel beim Erwärmen Bei 115° schmilzt er zu einer hellgelben, leicht beweglichen Flüssigkeit. Bei 160° färbt sie sich dunkel und ist bei 200° dunkelbraun und so zähe, daß man das Gefäß, in dem sie enthalten ist, ruhig umkippen kann, ohne daß etwas ausfließt Bei 400° wird die Masse wieder dünnflüssig, und bei 445° verwandelt sie sich in braunroten Schwefeldampf

Auch der feste Schwefel erscheint unter entsprechenden Bedingungen in verschiedenen Formen Diese Fähigkeiten eines Elementes, mit gänzlich voneinander verschiedenen physikalischen Eigenschaften, also z B mit verschiedener Farbe, Härte, Krystallform, spez. Gew., Siedepunkt, Löslichkeit usw vorzukommen, nennt man **Allotropie**[1]) So sagt man z B, das Ozon ist eine „allotrope Modifikation" des Sauerstoffs.



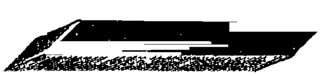


Fig. 20
Rhombischer und monokliner Schwefelkrystall

Schwefel ist unlöslich in Wasser, nur sehr wenig löslich in Alkohol, leicht dagegen in Schwefelkohlenstoff Aus seinen Lösungen scheidet er sich in Krystallen ab, deren Form je nach der Temperatur, bei der die Abscheidung erfolgte, verschieden ist. Aus heißen Flüssigkeiten krystallisiert er in monoklinen, aus kalten in rhombischen Krystallen. (Fig 20) Wir haben es also auch hier mit allotropen Modifikationen zu tun Um uns unter den oben

[1]) ἀλλότροπος (allotropos), anders beschaffen

vahnten Krystallformen etwas vorstellen zu konnen, wollen wir s nur ganz kurz mit dem Allerwichtigsten aus der Lehre von n Krystallen, der Krystallographie, vertraut machen

Ein „Krystall" ist dadurch charakterisiert, daß er eine regelmaßige stalt besitzt, zum Unterschied von amorphen[1]) Massen, die keine bemmte, stets wiederkehrende und ihnen eigentumliche Form aufweisen ir erinnern uns z B, daß wir sagten „Kochsalz sowie die ubrigen Chlole, Bromide, Jodide und Fluoride der Alkalimetalle krystallisieren in urfeln" D h sobald sich irgendeine dieser Verbindungen aus einer sung abscheidet, erhalten wir sie gelmaßig in Form kleinerer oder oßerer Wurfel Außer dieser Form mmen aber bei anderen Korpern ismatische, pyramidenformige, delformige und aus mehreren dieser ormen zusammengesetzte Krystalle r, so daß die Frage entsteht, e man diese vielen Formen benennt in hat deshalb in allen Krystallmen bestimmte Linien, sogennte „Achsen", gezogen und beichtet alle die Formen, in denen in ubereinstimmende Achsen konuieren kann, als zu einem ystem" gehorig So unterscheidet in nach Anzahl und Lage der hsen 6 verschiedene Systeme, ig 21) namlich

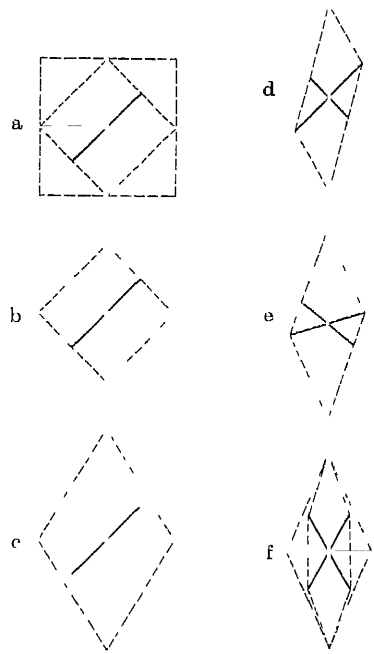


Fig 21
Krystallsysteme

a) Das regulare, 3 aufeinander ıkrecht stehende, gleichlange hsen (Wurfel, Oktaeder)

b) Das quadratische, 3 aufeinder senkrechte Achsen und 2 gleich ıge (Vierseitiges Prisma)

c) Das rhombische, 3 aufeinander senkrechte, verschieden lange hsen

d) Das monokline[2]), 3 verschieden lange Achsen, von denen 2 ıen rechten Winkel bilden und eine schief steht (Monos = eins, n = schief)

e) Das trikline drei verschieden lange, zueinander schief hende Achsen (Tri = 3, klin = schief)

[1]) ἀ ohne μορφή die Gestalt
[2]) κλίνω (klino) ich neige

f) Das hexagonale: 4 Achsen, 3 gleichlange unter Winkeln von 60° sich schneidende und eine auf jenen senkrechte überzählige

Das spezifische Gewicht des rhombischen Schwefels ist 2,05, das des monoklinen 1,98 Rhombischer Schwefel schmilzt bei 114°, monokliner bei 120°.

Eine dritte allotrope Modifikation des Schwefels erhält man, wenn man ihn in geschmolzenem Zustand in Wasser gießt Es entsteht dann eine knetbare Masse, die ihre Formbarkeit einige Tage behält und Gummischwefel heißt

Man verwendet Schwefel zum Vulkanisieren des Kautschuks, in der Schießpulverfabrikation, zur Herstellung von Zinnober, Schwefelsäure und noch einigen anderen schwefelhaltigen Produkten

Ich habe Ihnen hier Schwefelblumen, Stangenschwefel, krystallisierten Schwefel in der rhombischen Modifikation und natürliche Schwefelkrystalle aus Girgenti aufgestellt Die monoklinen Krystalle kann ich Ihnen leider nicht zeigen, da sie nur bei Temperaturen über 100° beständig sind Wenn man rhombische Krystalle erwärmt, so zerfallen sie bei 95,5° in monokline Umgekehrt verwandeln sich monokline wenn sie unter die „Umwandlungstemperatur" von 95,5° abgekühlt werden, in rhombische Man kann bei diesem Vorgang ähnliche Erscheinungen hervorrufen wie bei überhitzten und überkühlten Lösungen (siehe S 26) Unter Anwendung geeigneter Vorsichtsmaßregeln gelingt es nämlich, rhombische Krystalle über den Umwandlungspunkt hinaus zu erhitzen oder monokline unter ihn abzukühlen Sobald man dann aber die Krystalle erschüttert oder ein Partikelchen von der anderen Krystallform zugibt, erfolgt die Umwandlung momentan Bei dem Übergang der rhombischen Modifikation in die monokline erfolgt eine plötzliche Volumenvergrößerung, so daß, wenn wir eine Kurve zeichnen, bei der die Temperaturen als Ordinaten[1]) und die zugehörigen Volumina als Abszissen eingetragen sind, bis zu 95,5° eine sanft ansteigende Linie erhalten, weil sich ja das Volumen mit Erhöhung der Temperatur stetig etwas vergrößert. Bei 95,5° bekommt aber die Kurve plötzlich einen Knick, so daß wir nun das Bild bekommen, das Fig 22 zeigt

Von den Verbindungen des Schwefels betrachten wir zunächst den Schwefelwasserstoff, der sogar bei Laien infolge seines schauderhaften Geruches nach faulen Eiern bekannt ist Die Sache liegt in Wirklichkeit gerade umgekehrt faule Eier riechen nach Schwefelwasserstoff, der sich aus dem schwefelhaltigen faulenden Eiweiß entwickelt Schwefelwasserstoff, H_2S, entsteht direkt aus seinen Elementen, wenn

[1]) Ordinate und Abszisse nennt man die beiden senkrecht aufeinander stehenden Linien eines „Koordinatensystems", in das man Kurven einzeichnet Die wagerecht verlaufende Linie heißt Ordinate, die senkrecht verlaufende Abszisse

man Wasserstoff über auf 300° erhitzten Schwefel leitet Diese Art der Darstellung wäre jedoch ebenso unausgiebig wie unbequem Man gewinnt Schwefelwasserstoff vielmehr dadurch, daß man die Schwefelverbindungen gewisser Metalle mit verdunnten Säuren zersetzt Man nennt solche Verbindungen „Sulfide", was von der lateinischen Bezeichnung des Schwefels „Sulfur" herrührt Da der Schwefel zweiwertig

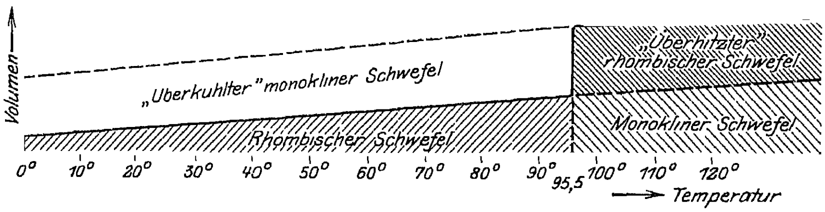


Fig 22
Umwandlungskurve des Schwefels

(mitunter aber auch 4- und 6wertig) ist, kann er 2 Atome eines einwertigen Metalles im Sulfidmolekul binden, also hat z B Natriumsulfid die Formel Na_2S Ist das Metall selbst zweiwertig, dann heben die beiden Wertigkeiten des Metalls und des Schwefels einander auf, also z B FeS Das Eisensulfid, gewohnlich Schwefeleisen genannt, ist das am haufigsten zur Darstellung des Schwefelwasserstoffs angewandte Sulfid Sobald wir es mit einer Säure zusammenbringen, entsteht Schwefelwasserstoff und das Eisensalz der betreffenden Säure Verwenden wir z B Salzsäure dann haben wir

$$FeS + 2HCl = H_2S + FeCl_2,$$

oder unter Verwendung von Schwefelsäure

$$FeS + H_2SO_4 = H_2S + FeSO_4$$

Diese letzte Reaktion sieht in Ionengleichungen geschrieben so aus

$$Fe + S'' + 2H + SO_4'' = H_2S + FeSO_4$$

Schwefelwasserstoff ist ein farbloses, übelriechendes, brennbares Gas, das stark giftig ist Sein spez Gew ist 1,178, bei — 74° verdichtet es sich zu einer farblosen Flüssigkeit, die bereits bei — 62° siedet In Wasser ist das Gas ziemlich stark löslich Ein Teil Wasser löst etwa drei Teile Schwefelwasserstoff Die Flüssigkeit zeigt dann Geruch und Geschmack des Schwefelwasserstoffs und heißt Schwefelwasserstoffwasser

Schwefelwasserstoff ist ebenfalls eine sauerstofffreie Säure. Ich bringe in einen mit dem Gas gefüllten Zylinder einen Streifen blaues Lackmuspapier: Sie sehen, daß er sofort rot wird. Die Salze des Schwefelwasserstoffs, d. h. diejenigen Verbindungen, die die Schwefelwasserstoffsäure mit alkalischen Körpern bildet, sind eben die oben erwähnten Sulfide, und wenn wir diese Klasse von Verbindungen unter diesem Gesichtspunkt betrachten, so finden wir wiederum die Tatsache bestätigt, daß sich eine Säure aus ihren Salzen durch eine stärkere Säure austreiben läßt. So erhalten wir also aus *Natriumsulfid* und Schwefelsäure *Schwefelwasserstoff* auf ganz analoge Weise, wie wir aus Natrium*chlorid* und Schwefelsäure *Chlor*wasserstoff erhielten. Zum Beweis, daß man die Sulfide wirklich als Salze des Schwefelwasserstoffs auffassen kann, diene Ihnen die Reaktionsgleichung der Entstehung von Natriumsulfid aus *Natronlauge* und Schwefelwasserstoff*säure*:

$$2\,NaOH + H_2S = Na_2S + 2\,H_2O$$

Also auch hier haben wir die typische Salzbildung unter Austritt von Wasser. Die Vorstellung, daß Sulfide Salze des Schwefelwasserstoffs sind, hat ja theoretisch durchaus nichts Schwieriges an sich. In der Praxis macht man sie sich jedoch mitunter deshalb nicht ganz zu eigen, weil die Sulfide in ihrem ganzen Äußeren so gar nichts salzartiges an sich haben. Ich habe Ihnen hier eine Reihe verschiedener Sulfide aufgestellt. Sie sehen da zunächst Eisensulfid, einen spröden schwarzen Körper, ferner Nickelsulfid, ebenfalls schwarz, Cadmiumsulfid, ein gelbes Pulver, Bleisulfid wieder schwarz, Antimonsulfid rot — das mag genügen, um Ihnen zu zeigen, wie verschieden und lebhaft gefärbt die Sulfide meist sind. Dieses, sowie ihre Undurchsichtigkeit, Unlöslichkeit in Wasser und ihr geringes Krystallisationsvermögen unterscheiden sie wesentlich von den uns geläufigen Salzen — aber trotzdem wollen wir daran festhalten, die Sulfide als Salze des Schwefelwasserstoffs zu betrachten, denn wir erhalten einen weit besseren Überblick über das große Gebiet der chemischen Erscheinungen, wenn wir uns daran gewöhnen, uns mehr allgemeine, großen Gruppen *gemeinsame* Reaktionen zu merken, als zu versuchen, vielleicht im ersten Moment augenfälligere Unterscheidungsmerkmale wie Farbe, Löslichkeit usw. uns einzuprägen, um dadurch einen verläßlichen Führer durch unser weitverzweigtes Gebiet zu gewinnen. Dieser Führer würde uns gar bald im Stich lassen, und nur der Wunsch, Sie möglichst oft und eindringlich auf solche Analogien hinzuweisen, hat mich hier etwas ausführlicher werden lassen, als es Ihnen vielleicht notwendig zu sein schien.

Natürlich vorkommende Sulfide sind z. B. Bleiglanz, Eisenkies, Zinkblende und rotes Arsensulfid, das als Mineral „Realgar“ heißt.

Wenn wir zu Lösungen von Metallsalzen — die ja stets Metall-Ionen und Säurerest-Ionen enthalten — Schwefelwasserstoff bringen,

so entsteht das entsprechende Metallsulfid und die in dem u
lichen Salz enthaltene Saure, indem das Saurerest-Ion den .
Schwefelwasserstoff frei gewordenen Wasserstoff bindet Leiten wir
z B das Gas in eine Losung von Kupferchlorid, dann bildet sich Kupfersulfid und Salzsaure

$$Cu\,Cl_2 + H_2S = CuS + 2\,HCl,$$

in Ionengleichungen

$$Cu^{\cdot\cdot} + 2\,Cl' + 2\,H^{\cdot} + S'' = CuS + 2\,HCl$$

Da nun aber das Kupfersulfid in Wasser und verdunnten Sauren nicht loslich ist, fallt es sofort als schwarzer, amorpher Niederschlag aus Wenn Sie bedenken, daß wir hier ein Salz (Kupferchlorid) durch eine Saure (Schwefelwasserstoff) zersetzt haben, und daß wir dabei die in dem Salz enthaltene Saure (Chlorwasserstoff) und das Salz (Kupfersulfid) der zur Zersetzung verwandten Saure (Schwefelwasserstoff) erhalten haben, so werden Sie bemerken, daß auch dieser Vorgang wieder ein direktes Analogon ist zu der Darstellung der Salpetersaure aus ihrem Kaliumsalz (siehe S 50) Damals hatten wir die Formel

$$\underset{\text{Salz}}{2\,K\,NO_3} + \underset{\text{Saure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Salz}}{\mathbf{K_2SO_4}} + \underset{\text{Saure}}{2\,HNO_3}$$

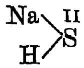
und jetzt

$$Cu\,Cl_2 + H_2\,S = \mathbf{CuS} + 2\,HCl$$

Der einzige Unterschied ist nur der, daß im ersten Fall das leicht losliche schwefelsaure Kalium in der Flussigkeit gelost bleibt und erst beim Verdampfen der uberschussigen Wasser- und Sauremengen auskrystallisiert, wahrend im zweiten Fall das unlosliche Kupfersulfid sofort ausfallt Das aber ist es gerade, worauf es uns jetzt ankommt Denn diese Eigenschaft des Schwefelwasserstoffs aus Metallsalzlosungen die entsprechenden Metalle als sehr charakteristische Niederschlage vollstandig „auszufallen", macht ihn zu einem außerordentlich wertvollen Reagens in der analytischen Chemie, sobald wir namlich in einer Losung von Metallsalzen mit Schwefelwasserstoff einen Niederschlag erhalten konnen wir sicher sagen, daß in der Losung die Ionen eines oder mehrerer bestimmter Metalle vorhanden sein mussen Diese Metalle deren Sulfide in Wasser und verdunnten Sauren unloslich sind die also mit Schwefelwasserstoff einen Niederschlag geben, nennt man deshalb auch „Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe" Ich will Ihnen noch die Ausfallung der Sulfide praktisch vorfuhren Sie sehen hier in drei Reagenzglasern eine Losung eines Kupfer-, Zink- und eines Antimonsalzes Ich gebe nun in jedes der Reagenzglaser etwas Schwefelwasser-

stoffwasser, und sofort entstehen die entsprechenden Sulfide als lebhaft gefarbte Niederschlage Im ersten Glas sehen Sie schwarzes Kupfersulfid, im zweiten weißes Zinksulfid und im dritten rotes Antimonsulfid.

Da der Schwefelwasserstoff eine zweibasische Saure ist, kann er natürlich auch saure Salze von der Formel MHS bilden, wenn M ein einwertiges Metall bedeutet Diese Salze nennt man Sulfhydrate Da der Schwefel nur zweiwertig ist und eine Wertigkeit durch das Wasserstoffatom ausgeglichen wird, bleibt nur noch eine Wertigkeit für das Metall frei Sulfhydrate konnen sich also nur mit einwertigen Metallen bilden, z B ist die Konstitutionsformel des Natriumsulfhydrates



Die Sulfhydrate entstehen direkt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Laugen (wasserige Lösungen der Hydroxyde, siehe S 9) der Metalle

Schwefelwasserstoff ist ähnlich wie Chlorwasserstoff leicht oxydierbar Es entsteht dann Wasser und Schwefel Wenn man ihn z. B in starke Salpetersaure einleitet, scheidet sich sofort Schwefel ab

$$HNO_3 + H_2S = HNO_2 + H_2O + S$$

Will man daher Sulfide ausfallen, so darf die Losung niemals viel starke Salpetersaure enthalten, da sonst der Schwefelwasserstoff sofort zersetzt wird Dieselbe Zersetzung kann man bewirken, wenn man den Schwefelwasserstoff durch Verbrennen oxydiert und durch Verminderung der Luftzufuhr dafur sorgt, daß nicht der Schwefel ebenfalls verbrennen kann Dann haben wir wieder das gleiche Resultat, denn

$$2\,H_2S + O_2 = 2\,H_2O + 2\,S$$

Sie sehen hier einen engen, hohen Zylinder, der mit Schwefelwasserstoff gefullt ist Ich entzunde das Gas, und sofort uberziehen sich die Wandungen des Zylinders mit einer Schicht von Schwefel

Der Schwefelwasserstoff ist so unbestandig, daß er vielen sauerstoffhaltigen Korpern den Sauerstoff entzieht und sich dadurch zu Wasser und Schwefel oxydiert Er wirkt also als Reduktionsmittel.

Schwefelwasserstoff verbrennt bei genugendem Luftzutritt vollstandig zu Wasser und Schwefeldioxyd

$$2\,H_2S + 3\,O_2 = 2\,H_2O + 2\,SO_2$$

Schwefeldioxyd entsteht naturlich auch bei der Verbrennung von Schwefel (siehe S 8) Es ist ein stechend riechendes, in Wasser in hohem Grade lösliches Gas Die wasserige Losung reagiert stark sauer und heißt schweflige Saure, weshalb man das Schwefeldioxyd auch Schwefligsaureanhydrid (siehe S 9) nennt

$$SO_2 + H_2O = H_2SO_3$$

Schwefeldioxyd und schweflige Saure uben bleichende und desinfizierende Wirkungen aus Ich erinnere Sie nur an das „Ausschwefeln" von Fassern und an das Bleichen von Flecken in weißen Stoffen

Schwefeldioxyd wird durch Schwefelwasserstoff zu Schwefel reduziert, wahrend sich der Schwefelwasserstoff dabei zu Wasser und Schwefel oxydiert

$$SO_2 + 2H_2S = 2H_2O + 3S$$

Sie sehen hier einen Glasballon, in den von 2 Seiten Glasrohren einmunden (Fig 23) Die eine Rohre steht mit einem Kolben in Verbindung, in dem wir durch Kochen von schwefliger Saure Schwefeldioxyd entwickeln, durch die andere Rohre leiten wir Schwefelwasserstoff zu, den wir durch Zersetzung von Schwefeleisen mit Salzsaure erzeugen Sobald sich die beiden Gase im Innern des Ballons treffen, scheidet sich reichlich Schwefel ab, der die Glaswande mit einer intensiv gelben Schicht uberzieht Auf dieselbe Weise ist wohl der Schwefel in der Umgebung kleiner Krater („Solfataren) entstanden, aus denen Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff zusammen ausstromen

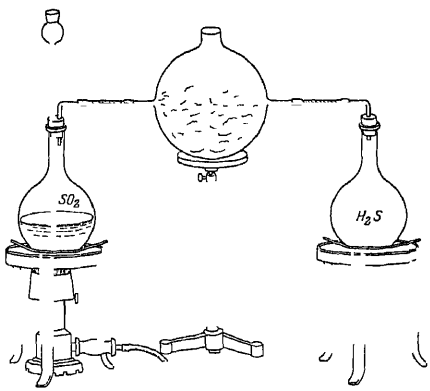


Fig 23
Zersetzung des Schwefeldioxyds durch Schwefelwasserstoff

Durch Vermittlung einer katalytisch, d h in diesem Fall als Sauerstoffubertrager wirkenden Substanz (siehe S 71) gelingt es, noch eine hohere Oxydationsstufe des Schwefels, das Schwefeltrioxyd oder Schwefelsaureanhydrid, SO_3, zu erhalten Leitet man mit Luft gemengtes Schwefeldioxyd uber erhitztes, feinverteiltes Platin (platinierten Asbest), so bindet es noch ein Sauerstoffatom und verwandelt sich in Schwefeltrioxyd

$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$$

Schwefeltrioxyd ist eine lockere, leicht zerfließende, kristallinische Masse, die sich in Wasser unter Zischen und starker Erhitzung zu Schwefelsaure lost

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

Die **Schwefelsäure** ist eine der wichtigsten chemischen Verbindungen und wahrscheinlich schon im Altertum bekannt gewesen. Im Jahre 1901 betrug die Produktion Deutschlands, Frankreichs, Englands und Amerikas zusammen rund 9½ Millionen Tonnen. Schwefelsäure wird hauptsächlich für die Anilinfarbenindustrie, zur Sodafabrikation, in der Industrie der Düngemittel, der Sprengstoffe, zum Füllen von Akkumulatoren und schließlich zur Freimachung der meisten anderen Säuren aus ihren Salzen verwendet (siehe S. 50).

Schwefelsäure ist eine schwere, farblose, ölige Flüssigkeit. Sie ist nahezu doppelt so schwer wie Wasser, ihr spez. Gew. beträgt 1,84. Sie besitzt eine sehr große Neigung, Wasser anzuziehen, wenn man konzentrierte Schwefelsäure einige Zeit in einem geschlossenen Raum stehen läßt, so trocknet sie die in ihm befindliche Luft vollständig, indem sie sich selbst dabei in verdünnte Säure verwandelt. Man benutzt konzentrierte Schwefelsäure deshalb zum Trocknen von Gasen. Die Begierde der Schwefelsäure, Wasser anzuziehen, ist so groß, daß sie sogar Stoffen, die die Elemente des Wassers — Wasserstoff und Sauerstoff — enthalten, diese zum Teil entzieht und sie, nachdem sie sich zu Wasser vereinigt haben, aufnimmt. Wenn man z. B. Schwefelsäure in Flaschen aufbewahrt, die mit einem gewöhnlichen Korkstopfen verschlossen sind, so wird der Kork sehr bald schwarz gefärbt. Das kommt daher, daß die Säure dem in der Hauptsache aus Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff bestehenden Kork Sauerstoff und Wasserstoff zum Teil entzieht, so daß sich der Kohlenstoff in Form von Kohle abscheidet. Aus demselben Grund wird Schwefelsäure durch hineingefallenen Staub dunkel gefärbt.

Wenn man in Schwefelsäure Wasser gießt, so findet eine sehr starke Erhitzung statt. Häufig ist die Reaktion so heftig, daß heiße Säure verspritzt wird. Es ist deshalb eine praktische Regel, bei der Herstellung von verdünnter Schwefelsäure die Säure stets langsam, in dünnem Strahle und unter Umrühren in das Wasser zu gießen, niemals umgekehrt. Mischt man einen Teil konzentrierter Schwefelsäure mit einem Teil Wasser, dann erhält man nicht 2 Teile konzentrierte Schwefelsäure, sondern nur 1,94 Teile. Ich messe in einem Meßglas 100 ccm Wasser ab und fülle sie in ein langes, enges Glasrohr (Fig. 24.). Die Höhe des Wassers in dem Rohr beträgt 12 cm. Ich trage nun von der Wasseroberfläche aus noch einmal 12 cm nach oben ab, bezeichne die Stelle durch eine Marke und fülle langsam 100 ccm Schwefelsäure nach. Wenn ich nun vorsichtig durch Umkippen des Rohres mische, dann können wir bemerken, daß jetzt der Flüssigkeitsspiegel unter die Marke gesunken ist. Es

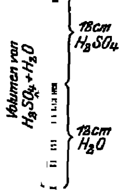


Fig. 24. Volumenkontraktion beim Mischen von Schwefelsäure und Wasser.

hat also eine Kontraktion des Volumens stattgefunden, was darauf schließen läßt, daß sich ein Teil des Wassers mit der Schwefelsäure chemisch vereinigt hat. Die Gewinnung der Schwefelsäure geschieht im Großen nach zwei verschiedenen Verfahren. Das erste, ältere, heißt das Bleikammerverfahren.

Es beruht darauf, daß Schwefeldioxyd durch Stickoxyde, die aus Salpetersäure entwickelt werden, zu Schwefeltrioxyd oxydiert und dann durch zugeführten Wasserdampf in Schwefelsäure verwandelt wird.

$$\text{I.}\quad SO_2 + N_2O_3 = SO_3 + 2\,NO$$
$$\text{II.}\quad SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

Diese beiden Formeln geben jedoch die Reaktionen des Bleikammerverfahrens nur in groben Umrissen wieder. Tatsächlich entstehen nämlich aus der Salpetersäure durch Abgabe von Sauerstoff an das Schwefeldioxyd eine Reihe von Stickoxyden, die mit der Schwefelsäure verschiedene komplizierte, zum Teil in ihrer Zusammensetzung noch nicht ganz sicher bestimmte Zwischenprodukte („Nitrosylschwefelsäure", „Nitrosulfonsäure") bilden. Die Salpetersäure wirkt hier als Katalysator, indem sie Sauerstoff an das Schwefeldioxyd abgibt und sofort wieder den ihr fehlenden Sauerstoff aus der Luft, die mit dem Schwefeldioxyd eingeführt wird, ergänzt. Es ist also eine kleine Menge Salpetersäure hinreichend, um unbegrenzte Quantitäten von Schwefeldioxyd zu Schwefelsäureanhydrid zu oxydieren.

In der Praxis gestaltet sich der Betrieb nach dem Bleikammerverfahren folgendermaßen.

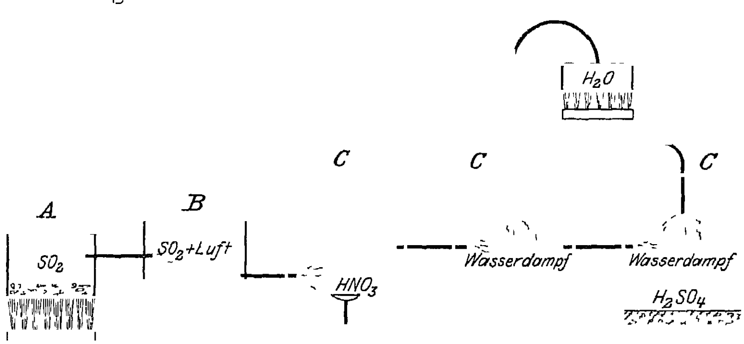


Fig. 25.
Darstellung der Schwefelsäure nach dem Bleikammerverfahren.

In einem „Kiesofen" A (Fig. 25) werden Sulfide, meist Eisenkies, unter Zutritt von Luft erhitzt, „geröstet", wie der technische Ausdruck lautet. Eisenkies enthält 2 Atome Schwefel, er hat also die Formel FeS_2. Wird er bei Zutritt von Luft geröstet, so entsteht Schwefeldioxyd, und Eisenoxyd bleibt zurück.

$$\begin{matrix} Fe\,|SS| \\ Fe\,|SS| \end{matrix} + \frac{OOO}{\begin{matrix}|OOO\\|OOO\\|OO\end{matrix}} = Fe_2O_3 + 4\,SO_2$$

$$2\,FeS_2 + 11\,O$$

Die „Röstgase“, das ist Schwefeldioxyd gemengt mit Luft, gelangen dann zunächst in die „Flugstaubkammer“ B, wo von dem Gasstrom mitgerissene Mineralteilchen abgesetzt werden. Dann passieren sie einen in das Schema nicht eingezeichneten Turm, den „Gloverturm“, mit dessen Zweck ich Sie sofort bekannt machen werde. Aus dem Gloverturm gehen die Röstgase in große, mit Blei plattierte „Bleikammern“ C, in denen sie mit Salpetersaure und Wasserdampf zusammenkommen und auf deren Boden sich die gebildete Schwefelsaure ansammelt. Ein hinter den Bleikammern angeordneter Turm, der „Gay-Lussac-Turm“, verhindert Verluste an Stickoxyden, während der Gloverturm zur Abkühlung der Röstgase und zur Konzentration von mit Stickoxyden beladener, sogenannter „nitroser“ Schwefelsaure dient, die man in ihm herunterrieseln laßt. Die Saure, die sich in den Bleikammern gebildet hat, heißt „Kammersaure“ und ist etwa 65 %ig. Durch Eindampfen in vergoldeten oder verplatinierten Pfannen (alle anderen Metalle wurden angegriffen) laßt sie sich bis zu 90 % konzentrieren. Dies ist die gewöhnliche konzentrierte Saure des Handels.

Das zweite Verfahren, das Kontaktverfahren, beruht darauf, daß man durch Einwirkung von Kontaktsubstanzen (Platinasbest, siehe S. 83) auf mit Luft gemischte Röstgase Schwefeltrioxyd herstellt, das man in konzentrierter Schwefelsaure auflost. Man erhalt dadurch eine sehr hochprozentige Saure, die rauchende Schwefelsaure heißt, da sie infolge ihres Gehaltes an Schwefeltrioxyd an der Luft dicke weiße Dampfe ausstößt. Die Badische Anilin- und Sodafabrik stellte im Jahre 1900 bereits 116 000 Tonnen rauchender Schwefelsaure nach dem Kontaktverfahren her.

Fruher gewann man rauchende Schwefelsaure durch Gluhen von schwefelsaurem Eisen („Eisenvitriol“). Daher stammt die Bezeichnung „Vitriolöl“.

Da die Schwefelsaure zweibasisch ist, vermag sie zwei Reihen von Salzen zu bilden, neutrale Salze von der Formel M_2SO_4 und saure von der Formel $MHSO_4$, wenn M ein einwertiges Metall bedeutet. So löst Schwefelsaure die meisten Metalle unter Wasserstoffentwickelung zu den entsprechenden Salzen. Auch Metalloxyde werden von Schwefelsaure, wie von Sauren uberhaupt, zu den entsprechenden Salzen gelost, dabei tritt aber kein Wasserstoff auf, weil er sich mit dem Sauerstoff des Oxydes zu Wasser vereinigt. Losen wir z. B. Magnesiumoxyd,

MgO, in Schwefelsäure, so erhalten wir schwefelsaures Magnesium und Wasser nach der Reaktionsgleichung

$$MgO + H_2SO_4 = MgSO_4 + H_2O$$

Wenn wir dagegen metallisches Magnesium in Schwefelsäure lösen, so erhalten wir an Stelle des Wassers freien Wasserstoff

$$Mg + H_2SO_4 = MgSO_4 + H_2$$

Die Salze der Schwefelsäure heißen auch „Sulfate“. Es ist hier der Ort, auf die neuere Bezeichnung der chemischen Verbindungen etwas einzugehen. Als Beispiel wollen wir gerade die Salze der verschiedenen Säuren des Schwefels wählen. Es heißen nach der neueren Bezeichnungsweise die Salze des

Schwefelwasserstoffs — Sulfide,
der schwefligen Säure — Sulfite,
der Schwefelsäure — Sulfate,
der Über(Per)schwefelsäure — Persulfate.

Analog heißen die Salze des

Chlor-, Jod- und Bromwasserstoffs	Chloride, Jodide, Bromide,
der chlorigen, bromigen usw. Säure	Chlorite, Bromite usw.
der unter(hypo)chlorigen Säure (nicht zu verwechseln mit hyper, über)	Hypochlorite
der Chlorsäure, Bromsäure und Jodsäure	Chlorate, Bromate, Jodate
der Überchlorsäure	Perchlorate

Diese Art der Bezeichnung wird jetzt in wissenschaftlichen Werken allgemein durchgeführt, und auch wir wollen sie nun an Stelle der bis jetzt gebrauchten verwenden, da sie, wie aus der Zusammenstellung ersichtlich, sehr logisch und für alle Salze einheitlich anwendbar ist. Die wichtigste, am längsten gekannte Säure heißt einfach —säure, ihre Salze haben die Endung —ate. Enthält eine Säure weniger Sauerstoff als die normale, so heißt sie „—ige Säure“, ihre Salze haben die Endung „—ite“. Eine noch weniger Sauerstoff enthaltende Säure heißt „unter —ige Säure“, ihre Salze „Hypo —ite“. Eine mehr Sauerstoff als die normale enthaltende Säure heißt „Über- Per- oder Hyper —säure“, ihre Salze „über —saures Salz“, „Per —ate“ oder „Hyper —ate“.

Die Schwefelsäure gibt ziemlich leicht Sauerstoff an andere Körper ab und wird dadurch zu schwefliger Säure reduziert, die ihrerseits wieder in Schwefeldioxyd und Wasser zerfällt. Wenn man z. B. Schwefelsäure mit Kohle erwärmt, so kann man sofort den stechenden Geruch des Schwefeldioxyds wahrnehmen. Denn

$$\text{I.}\quad 2\,H_2SO_4 + C = CO_2 + 2\,H_2SO_3$$
$$\text{II.}\quad 2\,H_2SO_3 = 2\,SO_2 + 2\,H_2O$$

Da die schweflige Säure so unbeständig ist, daß sie momentan in Schwefeldioxyd und Wasser zerfällt, kann man die beiden Gleichungen auch in eine zusammenfassen

$$2\,H_2SO_4 + C = CO_2 + 2\,SO_2 + 2\,H_2O$$

Auf der Reduktion der Schwefelsäure beruht ein Verfahren zur Darstellung von Schwefeldioxyd. — Da Schwefelsäure das Dioxyd aus Sulfiten austreibt, kann man zu seiner Gewinnung auch z. B. Natriumsulfit mit Schwefelsäure zersetzen.

$$Na_2SO_3 + H_2SO_4 = SO_2 + H_2O + Na_2SO_4$$

Von den übrigen Säuren ist noch von Wichtigkeit die Thioschwefelsäure von der Formel $H_2S_2O_3$. Man kann sie auffassen als Schwefelsäure, in der ein Sauerstoffatom durch Schwefel ersetzt ist. Daher ihr Name „Thio[1]-Schwefelsäure", auf deutsch „Schwefel-Schwefelsäure". Früher führte diese Säure den Namen „Unterschweflige Säure" — man trifft ihn auch jetzt noch mitunter an; die Bezeichnung ist aber falsch.

Die Salze der in freiem Zustand nicht bekannten Säure heißen Thiosulfate. Von großer Wichtigkeit ist das Natriumthiosulfat $Na_2S_2O_3$ (fälschlich „unterschwefligsaures Natron"), das infolge seiner Fähigkeit, gewisse Silbersalze zu lösen, in der Photographie ausgedehnte Anwendung als Fixiersalz findet. Neuerdings wird auch eine Mischung, deren wirksamer Bestandteil Ammoniumthiosulfat $(NH_4)_2S_2O_3$ ist, als Schnellfixiersalz in den Handel gebracht.

Trotzdem die Thioschwefelsäure zweibasisch ist, sind keine sauren Salze von ihr bekannt.

Die Thiosulfate entstehen durch Kochen von Sulfiten mit Schwefel, wobei einfach Schwefel addiert wird, z. B.

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$$

Säuren machen aus Thiosulfaten zwar Thioschwefelsäure frei, aber sie zerfällt sofort in Schwefeldioxyd, Wasser und Schwefel.

$$\text{I.}\quad Na_2S_2O_3 + 2\,HCl = 2\,NaCl + H_2S_2O_3$$
$$\text{II.}\quad H_2S_2O_3 = SO_2 + H_2O + S$$

Sie sehen hier in einem Reagenzglas eine vollkommen farblose Lösung von Natriumthiosulfat. Ich erwärme die Flüssigkeit etwas und füge ein paar Tropfen Salzsäure zu. Sofort trübt sich die Lösung durch ausgeschiedenen Schwefel, und das entstandene Schwefeldioxyd ist durch den Geruch bemerkbar.

Bei der Elektrolyse von Ammoniumsulfat, $(NH_4)_2SO_4$, entsteht unter gewissen Bedingungen Ammoniumpersulfat, $(NH_4)_2S_2O_8$, das Ammoniumsalz der Überschwefelsäure $H_2S_2O_8$. Es wird in der photographischen

[1]) θεῖον (theion), Schwefel.

Praxis als Abschwächer angewandt, löst sich mit einem sehr charakteristischen Knistern in Wasser und muß stets in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden, weil es sich sonst teilweise in Sulfat verwandelt. Da man trotz der anscheinend zweibasischen Natur der Überschwefelsäure keine sauren Salze von ihr kennt, neigt man jetzt mehr dazu, ihr nur die halbe Formel der ursprünglichen, also HSO_4, zuzuerkennen. Dies erscheint um so berechtigter, als dadurch erstens die Tatsache, daß man keine sauren Salze der Säure kennt, eine einfache Erklärung findet, und man zweitens in anderen Per-Säuren, wie z. B. in der Perchlorsäure $HClO_4$ und der Übermangansäure, $HMnO_4$, die wir noch kennen lernen werden, ein direktes Analogon zu der oben angeführten Formel besitzt.

Von Verbindungen des Schwefels mit anderen Elementen sind für uns von Interesse die Verbindungen mit den Halogenen. Das Schwefelchlorid, S_2Cl_2, entsteht als eine rotbraune Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, wenn man Chlorgas in geschmolzenen Schwefel leitet. Da es Schwefel in großen Mengen lösen kann, wird es zum Vulkanisieren des Kautschuks verwandt. Von den übrigen Schwefel-Halogenverbindungen erwähnen wir noch des Schwefelfluorid, ein Gas, das nur wegen seiner Formel SF_6 Interesse hat. Durch sie wird nämlich bewiesen, daß Schwefel auch sechswertig auftreten kann. Im allgemeinen ist er zweiwertig (gegen Wasserstoff), sechswertig dagegen mit Sauerstoff z. B. im Schwefeltrioxyd $\overset{VI}{S}O_3$.

Wir kommen nun zu einem zweiten Element, dem **Selen**. Sein Name kommt daher, daß es große Ähnlichkeit mit dem gleich zu besprechenden Tellur[1]) hat und nach dem Begleiter der Erde Selen[2]) genannt wurde.

Das Selen ist zwar ziemlich verbreitet, jedoch nirgends in erheblichen Mengen anzutreffen. Es findet sich in sehr kleinen Quantitäten in den natürlich vorkommenden Sulfiden, wie dem Eisenkies, der Zinkblende usw. Bei der Schwefelsäurefabrikation verbrennt es beim Rösten dieser Kiese zu Selendioxyd, das mit den Röstgasen in die Flugstaubkammern gelangt und dort schon durch Staubteilchen zu Selen reduziert wird. In den Rückständen einer Schwefelsäurefabrik wurde es 1817 von Berzelius entdeckt, und auch heute noch bildet der Flugstaub und der Bleikammerschlamm das geeignetste Ausgangsmaterial zur Gewinnung dieses Elements.

Selen kommt ebenso wie der Schwefel in verschiedenen allotropen Modifikationen vor: 1. Amorphes, glasiges Selen, löslich in Schwefelkohlenstoff. 2. Monoklin kristallisiertes rotes Selen und 3. Hexagonal

[1]) tellus (lat.), die Erde.
[2]) σελήνη (Selene), der Mond.

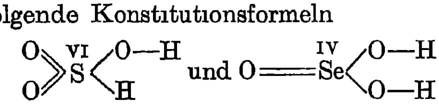
krystallisiertes Selen. Beide Arten sind in Schwefelkohlenstoff unloslich Von Interesse fur uns ist nur die dritte Modifikation, deren spez. Gew 4,8 ist. Man erhalt sie, wenn man amorphes Selen langere Zeit auf etwa 100° erhitzt Diese Art Selen wird in der Elektrotechnik angewandt, weil hexagonal krystallisiertes Selen namlich, wenn es sich im Dunkeln befindet, ein nahezu vollkommener Nichtleiter der Elektrizitat ist Sobald es aber belichtet wird, wird es sofort zu einem Leiter, und dieser Zustand halt so lange an, wie die Belichtung dauert Man macht von dieser merkwurdigen Eigenschaft des Selens in der drahtlosen Telegraphie sowie in der elektrischen Fernubertragung von Photographien nach der Methode des Professors K o r n Gebrauch Beide Erfindungen waren ohne das Selen nicht möglich gewesen.

Selen ist je nach der Modifikation, in der es vorliegt, rotbraun bis blauschwarz Sein spez. Gew ist etwa 4,8, sein Atomgewicht 78,5 Bei 220° schmilzt es und verwandelt sich bei 700° in einen schweren gelben Dampf An der Luft erhitzt, verbrennt das Selen mit blauer, der des Schwefels ähnlicher Flamme zu Selendioxyd, SeO_2 Dabei bemerkt man einen sehr charakteristischen Geruch nach faulen Rettichen.

Selendioxyd entsteht auch durch Oxydation des Selens mit Salpetersaure Es ist nicht gasförmig wie das ihm entsprechende Schwefeldioxyd, sondern bildet weiße, nadelförmige Krystalle In Wasser lost es sich leicht, wobei s e l e n i g e S a u r e, H_2SeO_3, entsteht

$$SeO_2 + H_2O = H_2SeO_3$$

Die selenige Saure ist viel bestandiger als die schweflige Saure Wahrend schweflige Saure bei dem Versuch, sie zu isolieren, sofort in Schwefeldioxyd zerfällt, kann die selenige Saure leicht in Krystallen erhalten werden Andererseits kann aber die schweflige Saure nur schwierig in Schwefel, Wasser und Sauerstoff gespalten werden, wahrend bei der selenigen Saure diese Reduktion schon durch Staub und Belichtung hervorgebracht wird Sie können deshalb auch an ihren Krystallen eine leichte Rotfarbung bemerken, die von ausgeschiedenem Selen herruhrt Man erklart sich diese Unterschiede zwischen schwefliger und seleniger Saure durch die Annahme, daß Schwefel und Selen in den beiden Verbindungen verschiedene Wertigkeiten haben, und zwar betrachtet man den Schwefel in schwefliger Saure als sechswertig und das Selen in der selenigen Saure als vierwertig Danach hatten die beiden Verbindungen folgende Konstitutionsformeln



Schweflige Saure Selenige Saure

Sie sehen, daß nach diesen Konstitutionsformeln das Molekul der selenigen Saure viel regelmaßiger (symmetrischer) gebaut ist als das der

schwefligen Säure, und dieser Umstand konnte seine große ...keit wohl erklären.

Wenn man eine wässerige Lösung von seleniger Säure mit s... Oxydationsmitteln behandelt, erhält man die der Schwefelsäure entsprechende **Selensäure** H_2SeO_4 als eine farblose Kristallmasse, die sich in Wasser leicht zu einer stark sauren öligen Flüssigkeit vom spez. Gew. 2,7 löst. In ihr scheint der Sauerstoff weniger fest gebunden zu sein als in der Schwefelsäure, da sie sehr stark oxydierend wirkt und sich dadurch in selenige Säure verwandelt. Z. B. kann man durch Selensäure Chlorwasserstoff zu Chlor und Wasser oxydieren:

$$H_2SeO_4 + 2\,HCl = H_2SeO_3 + Cl_2 + H_2O$$

Das Anhydrid der Selensäure kann nicht dargestellt werden, da es sich sofort in Selenigsäureanhydrid, SeO_2, und Sauerstoff spaltet.

Analog wie Schwefelwasserstoff aus Schwefeleisen und einer Säure kann man **Selenwasserstoff** H_2Se aus Seleneisen und einer Säure, z. B. Salzsäure gewinnen:

$$FeSe + 2\,HCl = H_2Se + FeCl_2$$

Selenwasserstoff ist ein Gas, das die Geruchsorgane noch viel heftiger angreift als Schwefelwasserstoff. Auch scheint er noch giftiger und weniger beständig als dieser zu sein, da er bereits an der Luft rote Flocken von Selen abscheidet. Er verhält sich ebenfalls wie eine Säure, rötet Lackmuspapier und fällt aus Lösungen von Metallsalzen gefärbte Niederschläge von Metallseleniden. Natürlich kennt man auch Salze der selenigen und der Selensäure, aber weder Selenite noch Selenate haben Interesse für uns.

Das letzte der zu der Schwefelgruppe gehörenden Elemente ist das selten vorkommende **Tellur**. Es bildet zusammen mit Silber und Gold das wertvolle „Schrifterz", so genannt, weil es infolge seiner kristallinischen Struktur mitunter der Form von Schriftzeichen ähnelt.

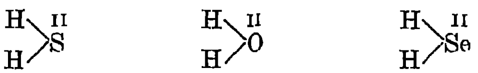
Tellur kommt in zwei allotropen Modifikationen vor: amorph, als dunkles Pulver vom spez. Gew. 6, und kristallisiert, silberweiß und metallglänzend, spez. Gew. 6,4. Sein Schmelzpunkt liegt bei 452°, sein Siedepunkt bei 1390°. Die kristallisierte Modifikation ist ein ziemlich guter Leiter der Elektrizität. An der Luft verbrennt es mit blaugrüner Flamme unter Bildung einer weißen Wolke von Tellurdioxyd, TeO_2. Die **tellurige Säure** H_2TeO_3, ähnelt, da sie schon bei gelindem Erwärmen in Tellurdioxyd und Wasser zerfällt, wieder mehr der schwefligen Säure.

Auch ein **Tellurtrioxyd** TeO_3 ist bekannt, jedoch ist das Verhalten der zugehörigen Tellursäure in verschiedenen Punkten von dem der Schwefel- und Selensäure abweichend. Eines ihrer Salze, das Kalium-

tellurat, K_2TeO_4, erhält man, wenn man Tellurdioxyd durch Zusammenschmelzen mit Kaliumnitrat (salpetersaurem Kalium) oxydiert

Tellurwasserstoff, H_2Te, ist ein sehr übelriechendes und giftiges Gas, dessen Schmelz -und Siedepunkt von dem des Selen- und Schwefelwasserstoffs erheblich abweicht Wegen des abweichenden Verhaltens der Tellursaure und des Tellurwasserstoffs rechnen einige das Tellur überhaupt nicht zur Schwefelgruppe Jedoch besitzt es andererseits auch wieder viel Übereinstimmendes, so daß diese Frage nicht ganz entschieden ist

Zusammenfassend können wir sagen, daß die Elemente der Schwefelgruppe ausgezeichnet sind durch Polymorphismus[1]) d h durch die Fahigkeit, in allotropen Modifikationen aufzutreten Sie sind zwei- und sechswertig, mitunter auch vierwertig, (z B der Schwefel in $\overset{IV}{S}\langle^{O}_{O}$) Hiervon bildet nur der Sauerstoff eine Ausnahme, da er in nahezu allen seinen Verbindungen nur zweiwertig auftritt Deshalb, und weil das dem Schwefel-, Selen- und Tellurwasserstoff entsprechende Wasser, das man analog als „Sauerstoffwasserstoff" bezeichnen könnte



Schwefelwasserstoff, Wasser, Sauerstoffwasserstoff Selenwasserstoft

von den übrigen vollstandig verschiedene Eigenschaften zeigt, hat man dem Sauerstoff eine ahnliche Ausnahmestellung in der Schwefelgruppe zugewiesen wie dem Fluor in der Halogengruppe

Die drei ubrigen Elemente bilden wieder eine Triade, denn

$$\frac{S\,(32{,}06) + Te\,(127{,}6)}{2} = 79{,}83 \quad (Se = 79{,}2)$$

und dieser Umstand spricht wieder fur die Zugehorigkeit des Tellurs zu der Schwefelgruppe

Wir können auch hier mit steigendem Atomgewicht eine Zunahme des spez Gew , eine Erhohung des Schmelz und Siedepunktes, ein Intensiverwerden der Farbe und auch eine Anderung des Aggregatzustandes beobachten Zwar sind, bis auf den Sauerstoff, die Elemente der Schwefelgruppe alle fest, aber in ihren Verbindungen spricht sich die mit der Zunahme des Atomgewichts Hand in Hand gehende Verdichtung der Materie deutlich aus Wahrend z B schweflige Saure noch gasförmig ist, sind selenige und tellurige Saure fest Ebenso ist Schwefeldioxyd gasförmig, Tellur- und Selendioxyd fest Umgekehrt aber sind die Wasserstoffverbindungen der drei festen, spezifisch schwereren Elemente

[1]) πολύς (polys), viel, μορφή (morphe), Gestalt

gasformig wahrend die ihnen entsprechende Wasserstoffverbindung des Sauerstoffs, das Wasser, flussig ist Auch diese Anomalie berechtigt uns, dem Sauerstoff eine Ausnahmestellung zuzuerkennen

Sauerstoft ist das in der Natur verbreitetste Element. Schwefel kommt noch sehr haufig vor, wahrend Selen und Tellur als seltene Elemente bezeichnet werden mussen

Zum Schluß will ich Ihnen wieder eine Übersichtstabelle uber die vier Elemente der Schwefelgruppe zusammenstellen

emente	Symbol	Atomgew	Spez Gew	Schmelzp	Siedep	Aggregatzust	Farbe
uerstoff	O	16,00	1,13 flussig	— 240°	— 184°	Gasform	Farblos (in flussig Zustand blaulich)
hwefel	S	32,06	2,04	114,5°	448,4°	Fest	Gelb
len	Se	79,2	4,9	250°	680°	Fest	Braun, Schwarz
llur	Te	127,6	6,25	455°	1390°	Fest	Metallisch, weißglanzd (amorph schwarz)

Achter Vortrag

Phosphor — Phosphoroxyde — Phosphorige Saure — Phosphorsaure — Phosphorwasserstoff — Phosphoniumverbindungen — Arsen — Arsenoxyde — Arsenige Saure — Arsensaure — Arsenwasserstoff — Arsensulfide — Unterschied zwischen Metall und Metalloid — Antimon — Antimonoxyde — Antimonsauren — Antimonwasserstoft — Antimonsulfide — Antimonylverbindungen — Wismut — Wismutoxyde — Metawismutsaure — Wismutsalze — Wismut sulfid — Gruppenubersicht

Die Gruppe von Elementen, die uns heute beschaftigen soll, heißt nach ihrem Hauptrepräsentanten die Phosphorgruppe Zu ihr gehoren die Elemente Phosphor, Arsen, Antimon, Wismut und der eine Ausnahmestellung einnehmende Stickstoft

Der Name Phosphor [1]) stammt aus dem Griechischen und heißt „Lichtträger" Er weist auf die merkwurdige Eigenschaft des Phosphors hin, im Dunkeln zu leuchten

Phosphor kommt in der Natur haufig, aber nur gebunden vor Ein einziges Mal hat man freien Phosphor in einem Meteoriten beobachtet der in Amerika niederfiel Sonst trifft man in der Natur den Phosphor am haufigsten in der Gestalt von Verbindungen des Calciums mit Phosphorsaure Die bedeutendsten Lager von Phosphaten hat Amerika In sehr geringen Mengen findet sich der Phosphor in fast allen Gesteinen und folglich auch im Erdboden da dieser durch die

[1]) φῶς (phero), Licht, φέρω (phero) ich trage

Verwitterung der Felsen (siehe S. 24) entstanden ist. Der Phosphor ist für die Entwickelung der Pflanzen und Tiere ungemein wichtig. Fast in allen Samenkörnern ist Phosphor nachweisbar, und in dem tierischen Organismus ist er als wesentlicher Bestandteil der Knochen enthalten. Knochenasche besteht fast ausschließlich aus Calciumphosphat. Auch in der Nerven- und Hirnsubstanz finden sich phosphorhaltige Verbindungen (Lecithin), bei deren Fehlen die Funktionen des Nervensystems sehr herabgesetzt werden können. Man verwendet deshalb gegen gewisse Formen von Nervenschwache (Neurasthenie) mit Erfolg phosphorhaltige Präparate.

Die Darstellung des Phosphors wird uns erst nach der Besprechung der Salze verständlich sein, die die Phosphorsäure mit dem Calcium bildet, weshalb wir diese Frage hier übergehen und uns gleich mit seinen Eigenschaften befassen wollen.

Phosphor ist ein wachsartiger, durchscheinender, gelblicher Körper, der einen sehr charakteristischen, knoblauchartigen Geruch hat. Er ist außerordentlich leicht entzündlich und muß deshalb unter Wasser aufbewahrt werden. Alle Versuche mit Phosphor dürfen nur mit größter Vorsicht angestellt werden, da er höchst giftig ist, und Wunden, die man durch brennenden Phosphor erhalten hat, sehr gefährlich sind. Sein spez. Gew. ist 1,8, sein Schmelzpunkt liegt schon bei 44°. Wenn man geschmolzenen Phosphor bei Luftabschluß erhitzt, so gerät er bei 300° ins Sieden und verwandelt sich in einen farblosen Dampf. Man kennt verschiedene allotrope Modifikationen des Phosphors: 1. den eben beschriebenen „weißen" Phosphor, 2. dunkelroten, „amorphen Phosphor" vom spez. Gew. 2,2. Er ist viel weniger leicht entzündlich, vollkommen geruchlos, in den Lösungsmitteln für weißen Phosphor (Schwefelkohlenstoff, Fette und Öle) unlöslich und nicht giftig. Die Bezeichnung „amorpher Phosphor" ist insofern nicht ganz richtig, als er häufig eine etwas krystallinische Struktur zeigt. Trotzdem ist die Bezeichnung amorpher Phosphor (oder auch roter Phosphor) die allgemein gebräuchliche. Wenn man amorphen Phosphor unter Luftabschluß bis auf 260° erhitzt, geht er wieder in weißen Phosphor über. Umgekehrt kann man aus weißem Phosphor durch Erwärmen auf 300° unter Luftabschluß amorphen darstellen. Eine dritte Modifikation des Phosphors entsteht, wenn weißer Phosphor längere Zeit dem Licht ausgesetzt ist. Er färbt sich dann hellrot, und dieser hellrote Phosphor, der nach seinem Entdecker auch Schenckscher Phosphor heißt, wurde in neuerer Zeit als verschieden von dem amorphen erkannt.

Die beständigste Form des Phosphors ist die amorphe. Der gewöhnliche weiße ist weniger beständig, wenn er ja auch bei gewöhnlicher Temperatur und bei Abschluß der Luft ziemlich haltbar ist, so geht er doch bei Belichtung langsam erst in Sckenckschen, dann in amorphen

Phosphor über. Wenn wir in Zukunft einfach von Phosphor sprechen, so ist damit stets der weiße gemeint.

Phosphor oxydiert sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft langsam unter schwacher Lichterscheinung und Entwickelung eines weißen, knoblauchartig riechenden Rauches. Das eigentümliche Leuchten des Phosphors hat wohl jeder von Ihnen schon an den früher gebräuchlichen Phosphorstreichhölzern (mit blauen Köpfen) beobachtet.

Diese mit Lichterscheinung verbundene langsame Oxydation des Phosphors bietet ein bequemes Mittel zu seinem Nachweis in Fällen von Phosphorvergiftung. Man bringt dann den Mageninhalt in eine Kochflasche und erwärmt ihn mit Wasser. Die sich entwickelnden Dämpfe werden durch ein Glasrohr geleitet, das mit einem weiten Glasmantel umgeben ist, durch den man Kühlwasser fließen lassen kann. Diese Vorrichtung heißt „Liebigscher Kühler“ (Fig. 26 a.)



Fig. 26 a.
Liebigscher Kühler.

Ich habe hier diesen Apparat aufgestellt (Fig. 26 b). In der Kochflasche befindet sich etwas eingeweichtes Brot, das durch ein kleines Stückchen

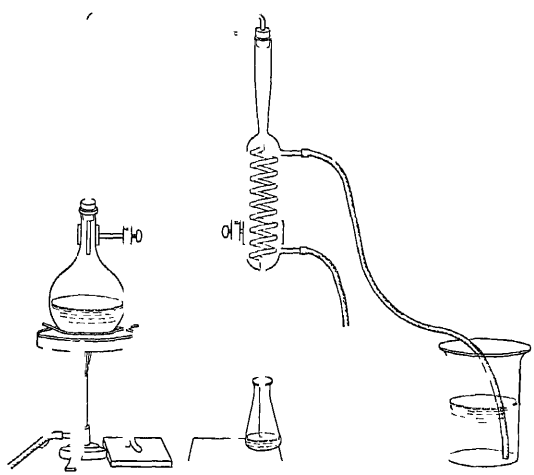


Fig. 26 b.
Nachweis des Phosphors. (Anstelle des Liebigschen ist hier ein Spiralkühler verwendet.)

Phosphor vergiftet ist. Ich erwärme nun den Inhalt der Kochflasche, und sobald ich das Zimmer verdunkele, können Sie sehen, daß die Dämpfe im Kühlrohr grünlich leuchten. Dieses einfache Verfahren wurde früher in der gerichtlichen Chemie angewandt, als die Giftmorde mit

Phosphor noch häufig waren, weil man in den Streichholzköpfchen das Gift in beliebiger Menge besaß.

Die Zündholzindustrie war lange Zeit fast das einzige Absatzgebiet für weißen Phosphor, bis im Jahre 1848 der deutsche Chemiker Böttger die „Sicherheitszündhölzer" erfand, deren Zündmasse keinen Phosphor enthält und die infolgedessen auch nur an eigens dazu präparierten Reibflächen entflammt werden können. Diese bekannten schwarzen Reibflächen an den Seiten der Streichholzschachteln enthalten etwas amorphen Phosphor, die Köpfe der Streichhölzer bestehen aus Kaliumchlorat und Antimonsulfid. Früher versah man die Streichhölzer auch noch mit einem Überzug von Schwefel, um sie leichter brennbar zu machen. Da aber der beim Verbrennen entstehende Geruch nach Schwefeldioxyd sehr lästig ist, hat man den Schwefel durch Paraffin (einen wachsartigen Körper) ersetzt, mit dem die Hölzchen überzogen sind.

Der Phosphor wurde zuerst im Jahre 1669 von Brandt in Hamburg aus eingedampftem Urin hergestellt. Da man zu dieser Zeit noch sehr zum Wunderglauben neigte, beschäftigten sich viele Chemiker oder „Alchymisten", wie sie damals hießen, damit, den fabelhaften „Stein der Weisen" zu finden. Da man sich von der Einwirkung der „Lebenskraft" auf die unmöglichsten Stoffe besonders Vieles und Wunderbares versprach, wurde auch jedes Sekret des lebenden Organismus auf alle mögliche, meist recht wunderliche Art untersucht. Auf diese Weise fand Brandt den merkwürdigen Körper, der im Dunkeln leuchtet, hütete das Verfahren seiner Darstellung lange Zeit als kostbares Geheimnis und verkaufte den Phosphor um teures Geld.

Das Molekül des Phosphors besteht aus 4 einzelnen Atomen, hat also die Formel P_4.

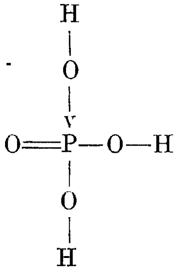
Wenn man Phosphor bei ungenügendem Luftzutritt erhitzt, so verbrennt er zu Phosphortrioxyd, P_2O_3 (oder P_4O_6), dem Anhydrid der phosphorigen Säure, H_3PO_3.

$$P_2O_3 + 3\,H_2O = 2\,H_3PO_3$$

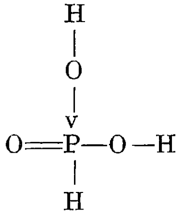
Das Phosphortrioxyd entsteht bei der langsamen Oxydation des Phosphors an der Luft neben geringen Mengen anderer Oxydationsstufen. Bei genügendem Luftzutritt verbrennt der Phosphor zu Phosphorpentoxyd, P_2O_5. Das Phosphorpentoxyd ist eine lockere, weiße Masse, die an der Luft begierig Wasser anzieht, mit dem sie Phosphorsäure bildet: $P_2O_5 + 3\,H_2O = 2\,H_3PO_4$. Phosphorpentoxyd ist eines der wirksamsten Trockenmittel.

In den Säuren des Phosphors begegnen wir zum ersten Male dreibasischen Säuren. Die phosphorige Säure, H_3PO_3, ist jedoch nur scheinbar dreibasisch, da sie nur zwei durch Metall ersetzbare Wasserstoffatome besitzt. Ihre Salze entsprechen meist der allgemeinen Formel

HM_2PO_3, wenn M ein einwertiges Metall bedeutet. Man erklärt sich das abweichende Verhalten des einen Wasserstoffatoms durch eine anormale Struktur des Moleküls der phosphorigen Säure, indem man annimmt, daß das eine Wasserstoffatom direkt an Phosphor gebunden sei, während in der dreibasischen Phosphorsäure keines der drei Wasserstoffatome direkt am Phosphor sitzt.



Phosphorsäure



Phosphorige Säure

Die phosphorige Säure neigt sehr dazu, durch Bindung eines weiteren Atoms Sauerstoff in Phosphorsäure überzugehen. Sie ist daher ein starkes Reduktionsmittel und vermag vielen Metalloxyden den Sauerstoff zu entziehen und sie dadurch zu Metallen zu reduzieren. Phosphorige Säure bildet farblose, zerfließliche Kristalle, die sich leicht zu einer sirupartigen, stark sauren Flüssigkeit lösen.

Die wichtigste Säure des Phosphors ist die Phosphorsäure, H_3PO_4. Sie bildet in konzentriertem Zustand eine sirupdicke Flüssigkeit, die sich in jedem Verhältnis mit Wasser mischen läßt. Sie ist nicht giftig, wodurch sie sich von den weniger Sauerstoff als sie enthaltenden Säuren des Phosphors unterscheidet. Phosphorsäure bildet drei Reihen von Salzen. Bedeutet M ein einwertiges Metall, so sind möglich:

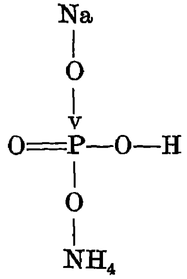
MH_2PO_4	M_2HPO_4	M_3PO_4
Primäres Phosphat	Sekundäres Phosphat	Tertiäres Phosphat
Mono-phosphat	Di-phosphat	Tri-phosphat
Saure Phosphate		Neutrales Phosphat

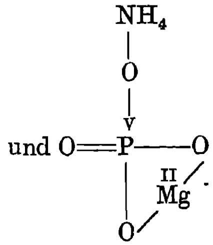
z. B.

NaH_2PO_4	Na_2HPO_4	Na_3PO_4
Mononatriumphosphat,	Dinatriumphosphat	Trinatriumphosphat
Primäres	Sekundäres	Tertiäres
Natriumphosphat	Natriumphosphat	Natriumphosphat

Die Bezeichnung „saure" und „neutrale" Phosphate ist, wie wir später sehen werden, nicht ganz den Tatsachen entsprechend. Man gewöhnt sich deshalb besser an die anderen oben erwähnten Benennungen. Es ist durchaus nicht notwendig, daß in den tertiären Phosphaten die drei

Wasserstaffatome immer durch dasselbe Metall ersetzt sind Man kennt z. B Salze auch von der Struktur





$NH_4Na\,HPO_4$
Ammoniumnatrium-
phosphat

NH_4MgPO_4
Ammoniummagnesium-
phosphat

In dem Ammoniumnatriumphosphat, das in den Laboratorien unter dem Namen „Phosphorsalz" gebraucht wird, ist ein Wasserstoffatom durch den einwertigen Rest —$\overset{V}{N}H_4$, „Ammonium", das andere durch Natrium ersetzt, wahrend das dritte noch vorhanden ist Der „Rest" (siehe S 47) — NH_4, der für sich nicht bestandig ist, wird Ihnen noch von dem Ammoniak, NH_4 — OH, und dem Ammoniumchlorid, NH_4 — Cl, her in Erinnerung sein (siehe S 60) Sie sehen, daß das Ammonium in Verbindungen wirkt wie ein einwertiges Metall Wir werden spater noch mehr Analogien hierfur kennen lernen Im Ammoniummagnesiumphosphat ist ein Wasserstoffatom durch das einwertige Ammonium und die beiden anderen sind durch das zweiwertige Magnesium ersetzt Auch dieses Salz ist für die analytische Chemie sehr wichtig, da man in dieser Form das Magnesium aus seinen Lösungen vollstandig ausfallen kann

Durch Abgabe von Wasser entsteht aus der gewohnlichen Phosphorsaure („Orthophosphorsaure")[1]) eine einbasische „Neben"phosphorsaure, die M e t a p h o s p h o r s a u r e[2]), HPO_3

$$H_3PO_4 = HPO_3 + H_2O$$

Die Metaphosphorsaure ist eine glasahnliche, leicht zerfließliche Masse (Acidum phosphoricum glaciale des Handels) Sie gibt mit Eiweiß einen voluminösen Niederschlag, was die gewohnliche Phosphorsaure nicht tut Die wasserige Losung der Metaphosphorsaure geht durch Wasseraufnahme allmahlich wieder in Orthophosphorsaure uber

$$HPO_3 + H_2O = H_3PO_4$$

Die Metaphosphate entsprechen der allgemeinen Formel $\overset{I}{M}PO_3$

[1]) Ὀρθός, orthos = gerade, richtig
[2]) Μετά, meta = daneben

Wenn man ein Orthophosphat einige Zeit auf 200—300° erhitzt, so ist es durch Wasserabgabe zu einem Pyrophosphat, dem Salz der **Pyrophosphorsäure**[1]), $H_4P_2O_7$, geworden. Pyrophosphorsäure, ebenfalls eine weiße, glasige Masse, entsteht, wenn 2 Moleküle Orthophosphorsäure ein Molekül Wasser abgeben.

$$2\,H_3PO_4 = H_4P_2O_7 + H_2O$$

Die Pyrophosphorsäure ist vierbasisch, jedoch kennt man nur ihre sekundären Salze von der Allgemeinformel $\overset{I}{M}_2H_2P_2O_7$ und quaternäre Salze von der Formel $\overset{I}{M}_4P_2O_7$. Pyrophosphorsäure gibt keine Reaktion mit Eiweiß.

Von den übrigen Verbindungen des Phosphors interessieren uns zunächst die mit dem Wasserstoff. Man kennt 3 verschiedene **Phosphorwasserstoffe**: den gasförmigen, den flüssigen und den festen Phosphorwasserstoff. Die gasförmige Verbindung entsteht durch Kochen von Phosphor mit starker Kalilauge nach der Reaktionsgleichung

$$P_4 + 3\,KOH + 3\,H_2O = \underset{\text{Phosphorwasserstoff}}{PH_3} + \underset{\text{Unterphosphorigsaures Kalium}}{3\,KH_2PO_2}$$

Sie ist ein sehr widerwärtig riechendes Gas, das wir seiner merkwürdigen Eigenschaften wegen hier darstellen wollen. Den dazu dienenden Apparat sehen Sie hier vor sich (Fig. 27.). In einer Kochflasche befinden sich einige Stückchen Phosphor und Kalilauge. Durch ein S-förmig gebogenes Gasableitungsrohr wird der sich entwickelnde Phosphorwasserstoff in eine Schale geleitet, die mit Wasser gefüllt ist.

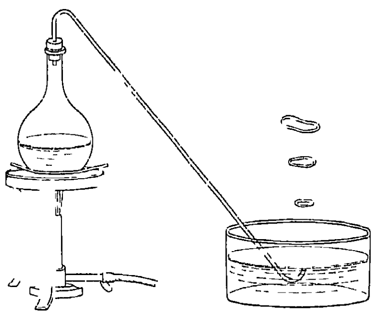


Fig. 27.
Darstellung des Phosphorwasserstoffs.

Wir erhitzen nun den Inhalt der Kochflasche zum Sieden, und sobald sich Phosphorwasserstoff entwickelt, sehen Sie, wie sich jede Gasblase, die aus dem Wasser an die Luft kommt, sofort entzündet und mit weißer Flamme verbrennt, während ein Ring von weißem Rauche in die Höhe steigt, wobei er sich beständig erweitert. Die Entzündbarkeit an der Luft kommt dem gasförmigen Phosphorwasserstoff gar nicht zu, sondern sie rührt daher, daß ihm stets kleine Mengen von flüssigem Phosphor-

[1]) Der Name Pyrophosphorsäure soll an die Entstehung der Verbindung durch **Erhitzen** von Orthophosphorsäure erinnern. Τὸ πῦρ (pyr), das Feuer.

wasserstoff beigemengt sind, der die Eigenschaft besitzt, an der Luft zu verbrennen, und der dadurch als Zundungsmittel für den gasförmigen dient. Wenn ich daher dem Wasser in der Wanne irgendeinen Körper zusetze, durch den flussiger Phosphorwasserstoff zersetzt wird, so wird dem gasförmigen die Selbstentzundlichkeit sofort genommen Ich gebe z. B etwas Alkohol zu dem Wasser, und Sie bemerken, daß die Verbrennung sofort aufhört Sobald ich aber etwas rauchende Salpetersaure zusetze, wird wieder flussiger Phosphorwasserstoff gebildet, und die Verbrennung beginnt von neuem

Der Phosphorwasserstoff ist die zweite Wasserstoffverbindung mit *basischen* Eigenschaften, die wir kennen lernen Analog namlich, wie das basische Ammoniak oder Ammoniumhydroxyd, NH_4OH (siehe S 34), mit Sauren, wie z B dem Jodwasserstoff, ein Salz Ammoniumjodid, bilden kann

$$NH_4OH + HJ = NH_4J + H_2O,$$

ebenso entsteht aus dem dem gasförmigen Ammoniak, NH_3, analogen Phosphorwasserstoff, PH_3, beim Zusammenbringen mit Wasser ein (unbestandiges) Phosphoniumhydroxyd, PH_4OH, analog dem Ammoniumhydroxyd, NH_4OH Ebenso wie Ammoniumhydroxyd und Jodwasserstoff Ammoniumjodid, ebenso bildet Phosphoniumhydroxyd mit Jodwasserstoff *Phosphoniumjodid*

$$PH_4OH + HJ = \underset{\mathrm{v}}{PH_4J} + H_2O$$

Der „Rest" Phosphonium, $-PH_4$, ist ebensowenig in freiem Zustand bekannt wie das Ammonium Phosphoniumsalze sind viel unbestandiger als die Ammoniumsalze, denn sie werden schon durch Wasser in alkalischen Phosphorwasserstoff und sauren Halogenwasserstoff gespalten, worauf ein bequemes Verfahren zur Herstellung von Phosphorwasserstoff beruht

$$P_4HJ = PH_3 + HJ$$

Das *Phosphortrichlorid*, PCl_3, erwahne ich hier nur deshalb, weil wir in ihm ein bequemes Mittel zur Darstellung von phosphoriger Saure besitzen Wenn man namlich Phosphortrichlorid, eine stechend riechende, leicht bewegliche Flussigkeit, in Wasser tropft, dann entsteht nach der Reaktionsgleichung

$$PCl_3 + 3\,H_2O = H_3PO_3 + 3\,HCl$$

phosphorige Saure und Salzsaure

Es existiert auch noch ein *Phosphorpentachlorid*, PCl_5, das eine weiße, an der Luft leicht zerfließliche Masse bildet

Die Verbindungen des Phosphors mit den ubrigen Halogenen sowie mit Schwefel bieten fur uns kein Interesse, weshalb wir uns jetzt

zur Betrachtung des zweiten Elementes der Phosphorgruppe, des A
wenden.

Das **Arsen** ist in der Natur weit verbreitet. Es kommt in elementarem Zustand vor, in dem es wohl auch Fliegenstein oder Scheibenkobalt genannt wird, häufiger jedoch in Form seiner Verbindungen mit Metallen und mit Schwefel. Bekanntere arsenhaltige Mineralien sind z. B. der Arsenkies, eine Verbindung von Schwefel, Eisen und Arsen, FeAsS, dann das als Mineral den Namen Auripigment oder Operment führende Arsentrisulfid As_2S_3, und der Realgar, ein Arsenmonosulfid, AsS.

Arsen ist ein fester, grauschwarzer Körper von 5,7 spez. Gew. Wenn man es erhitzt, verflüchtigt es sich, ohne vorher zu schmelzen, bei 450^0 und verdichtet sich beim Abkühlen wieder zu Krystallen, die meist spitze Formen des hexagonalen Systems bilden. Ähnlich wie Phosphor besitzt auch der Arsendampf einen an Knoblauch erinnernden Geruch, eine weitere Analogie mit dem Phosphor besteht darin, daß auch das Arsenmolekül aus vier einzelnen Atomen besteht, also die Formel As_4 hat. Um so verwunderlicher muß es erscheinen, daß das sonstige Verhalten des Arsens so wenig Ähnlichkeit mit dem des Phosphors hat. Es ist spröde, läßt sich leicht pulverisieren, ist viel weniger leicht brennbar als Phosphor und löst sich auch nicht in Schwefelkohlenstoff. Neuerdings hat man aber in dem **gelben Arsen** eine allotrope Modifikation entdeckt, die weit mehr Ähnlichkeit mit dem Phosphor aufweist. Man erhält es, wenn man Arsendampf unter gewissen Vorsichtsmaßregeln rasch abkühlt, in der Gestalt gelber, in Schwefelkohlenstoff löslicher Krystallchen, die außerordentlich lichtempfindlich sind. Wenn man z. B. einen Tropfen in Schwefelkohlenstoff gelösten gelben Arsens auf einem Stückchen Filtrierpapier verdunsten läßt und die zurückbleibenden gelben Krystallchen ins Sonnenlicht bringt, dann entsteht sofort ein schwarzer Fleck von gewöhnlichem Arsen.

Das Arsen wird fabrikmäßig durch Erhitzen des obenerwähnten Arsenkieses gewonnen. Dabei sublimiert das Arsen ab, und Schwefeleisen bleibt zurück:

$$4\,FeSAs = As_4 + 4\,FeS$$

Natürlich vorkommendes Arsen bildet meist größere scheibenartige (daher der Name Scheibenkobalt) graue Stücke. Der Name Fliegenstein kommt daher, daß man eine Abkochung von Arsen mit Wasser früher zum Vertilgen von Fliegen benutzte. Da sich nämlich das Arsen durch Liegen an der Luft mit einem dünnen Häutchen seines Trioxydes überzieht, das in Wasser löslich ist, wirkt eine solche Abkochung stark giftig.

Das **Arsentrioxyd**, As_2O_3, ist allgemein bekannt unter dem Namen Arsenik. Es ist ein weißes, süßlich schmeckendes, in Wasser wenig lösliches Pulver, das wie das Element selbst und alle seine Verbindungen ein sehr starkes Gift ist. Es entsteht, wenn Arsen an der Luft verbrennt, oder wenn man es mit Salpetersäure oxydiert. Im großen stellt man es durch Rösten des Arsenkieses dar, wobei neben Schwefeldioxyd auch Arsentrioxyd entsteht, das sublimiert und in gemauerten Gängen, den „Giftfängen“, verdichtet wird.

$$2\,FeSAs + 5\,O_2 = Fe_2O_3 + 2\,SO_2 + As_2O_3$$

Gewisse Anzeichen sprechen dafür, daß unterhalb 800° das Arsentrioxydmolekül aus zwei zusammengelagerten Einzelmolekülen besteht, daß es also die doppelte Formel der oben angeführten hat, nämlich As_4O_6. Der Einfachheit halber nimmt man aber meist die erstgenannte Formel an.

Arsentrioxyd ist in Wasser nur schwer, leichter dagegen in Salzsäure löslich. In der wässerigen Lösung darf man wohl die nur in ihren Salzen bekannte **arsenige Säure**, H_3AsO_3, annehmen, die aus dem Arsentrioxyd durch Wasseraufnahme auf analoge Weise entsteht wie die phosphorige Säure aus dem Phosphortrioxyd (siehe S. 96).

$$As_2O_3 + 3\,H_2O = 2\,H_3AsO_3$$

Ebenfalls wie die phosphorige Säure kann sie auch durch Zersetzung des Trichlorids mit Wasser erhalten werden (vgl. bei Phosphor S. 100).

$$AsCl_3 + 3\,H_2O = H_3AsO_3 + 3\,HCl$$

Die freie arsenige Säure zerfällt aber sofort wieder, so daß sie in unverbundenem Zustand nicht dargestellt werden kann. Aus seiner salzsauren Lösung krystallisiert das Arsentrioxyd in kleinen regulären Oktaedern, bei diesem Vorgang kann man im Dunkeln eine starke Lichtentwicklung beobachten. Beim Erhitzen verwandelt es sich in einen farb- und geruchlosen Dampf und verdichtet sich beim Abkühlen wieder unverändert in Form eines weißen Beschlages. Während die Oxyde des Phosphors nur sehr schwer reduziert werden können, kann man den Arsenoxyden ihren Sauerstoff sehr leicht entziehen. Ich will Ihnen das hier zeigen. In einer an einem Ende zu einer Spitze ausgezogenen kleinen Glasröhre (Fig. 28) sehen Sie an der Stelle, an der sie schmal wird, ein kleines Splitterchen Holzkohle liegen. In dem zugeschmolzenen Ende befindet sich eine geringe Menge Arsentrioxyd. Ich erhitze zunächst das Arsentrioxyd und, sobald es beginnt sich zu verflüchtigen, auch das Kohlesplitterchen. Die heiße Kohle entzieht nun dem Arsentrioxyddampf den Sauerstoff und oxydiert sich da-



Fig. 28. Reduktion des Arsentrioxyds.

durch zu Kohlendioxyd während das Arsentrioxyd zu metallischem Arsen reduziert wird, das sich als glänzender schwarzer Belag („Arsenspiegel") in dem kühlen weiten Teil der Glasröhre abscheidet

Man kennt auch ein dem Phosphorpentoxyd analoges *Arsenpentoxyd*, As_2O_5, es ist eine schwere, weiße Masse, die bei schwacher Glühhitze schmilzt und dabei unter Abgabe von Sauerstoff in Arsentrioxyd übergeht

$$As_2O_5 = As_2O_3 + O_2$$

Im Gegensatz zum Phosphorpentoxyd ist es nicht hygroskopisch[1]) Mit Wasser bildet es die der Orthophosphorsäure entsprechende *Orthoarsensäure*, H_3AsO_4, die sowohl in freiem Zustand als auch in Form ihrer Salze bekannt ist

$$As_2O_5 + 3\,H_2O = 2\,H_3AsO_4$$

Da auch eine *Pyroarsensäure* $H_4As_2O_7$, sowie eine *Metaarsensäure*, $HAsO_3$, bekannt ist, ist die Analogie mit den Phosphorsäuren vollkommen

Einen sehr wichtigen Körper bildet das Arsen mit dem Wasserstoff Es ist dies der höchst widerwärtig riechende und außerordentlich giftige *Arsenwasserstoff*, AsH_3 Er entsteht immer, wenn Wasserstoff in statu nascendi mit Arsen oder Arsenverbindungen zusammenkommt Er ist leicht entzündlich und verbrennt mit bläulicher Flamme zu Arsentrioxyd und Wasser Während sich der Phosphorwasserstoff noch ausgesprochen basisch verhält (siehe S 100), reagiert Arsenwasserstoff je nach den Umständen teils schwach basisch, teils schwach sauer Er hat z B eine gewisse Neigung, mit Metallsalzen dergestalt in Reaktion zu treten daß dabei Arsenmetalle (Arsenide) gebildet werden, durch welches Verhalten er sich wieder mehr den Halogenwasserstoffen sowie den Wasserstoffverbindungen des Schwefels, Selens und Tellurs nähert

Der Arsenwasserstoff zerfällt sehr leicht in seine Bestandteile Schon durch Überleiten über poröse Substanzen und durch Erhitzen wird die Zersetzung herbeigeführt Leitet man z B Arsenwasserstoff durch eine an einer Stelle erhitzte Glasröhre so bildet sich an den hinter der erhitzten Stelle liegenden kälteren Teilen der Röhre ein Arsenspiegel, während Wasserstoff entweicht Auf diese Tatsache gründet sich ein sehr empfindliches Verfahren zum Nachweis von Arsen oder Arsenverbindungen das nach seinem Erfinder die Marshsche Arsenprobe genannt wird Der Hergang dabei ist folgender man entwickelt zunächst reines Wasserstoffgas durch Zersetzung einer Säure (Schwefelsäure) durch ein Metall (Zink) Das Gas leitet man

[1]) Hygroskopisch = Feuchtigkeit anziehend, an der Luft zerfließend

durch eine in ihrer Mitte etwas eingeschnürte Glasröhre, die an einer Stelle kräftig erhitzt wird. Nun gibt man die auf Arsen zu prüfende Lösung zu der Säure, aus der sich Wasserstoff entwickelt. Enthält die Lösung auch nur Spuren von Arsen, dann verbindet es sich mit dem sich entwickelnden Wasserstoff in statu nascendi zu Arsenwasserstoff, der dann in der heißen Glasröhre auf die obenerwähnte Art zersetzt wird.

Den Marshschen Apparat sehen Sie hier vor sich (Fig. 29).

In der Kochflasche A entwickeln wir aus reinem Zink und reiner Schwefelsäure Wasserstoff. Das Gas leiten wir durch die lange Glasröhre, die bei B etwas eingeschnürt und bei C zu einer Spitze ausgezogen ist, so daß wir das entweichende Wasserstoffgas, nachdem alle Luft aus dem Apparat verdrängt ist, anzünden können. Sie sehen, es brennt mit der bekannten, durch den Natriumgehalt des Glases etwas gelblich gefärbten Flamme. Nun habe ich hier eine Spur einer arsenhaltigen Farbe (Schweinfurter Grün) in Wasser verrührt und gieße jetzt diese Lösung durch das Trichterrohr zu der Schwefelsäure. Sofort verändert sich die Farbe der Wasserstoffflamme: sie wird bläulich, und wenn ich nun noch die Glasröhre kurz vor B mit einem Bunsenbrenner erhitze, so erhalten wir in der Einschnürung bald einen prächtigen Arsenspiegel. Auch dadurch, daß ich in die Arsenwasserstoffflamme einen Porzellanscherben halte, lassen sich schwarze Flecken von metallischem Arsen erhalten. Das Marshsche Verfahren ist, wie gesagt, außerordentlich empfindlich und wird bei gerichtlichen Untersuchungen angewandt. Graham-Otto berichtet einen interessanten Fall, in dem ihm diese Methode ermöglichte, Arsen in dem Rostflecken eines eisernen Ofens nachzuweisen und damit den Verbrecher dem Gericht auszuliefern, der ein ganzes Jahr früher die vergiftete Speise auf diesem Ofen zubereitet hatte.

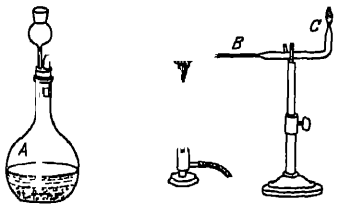


Fig. 29
Nachweis des Arsens nach Marsh

Wegen der enormen Giftigkeit des Arsenwasserstoffs ist nicht daran zu denken, ihn hier etwa durch Zersetzung von Zinkarsenid und Schwefelsäure rein darstellen zu wollen, und selbst bei Versuchen mit stark verdünntem Arsenwasserstoff, wie er bei der Marshschen Arsenprobe vorliegt, ist die allergrößte Vorsicht geboten!

Von den Verbindungen des Arsens mit Schwefel interessieren uns außer dem natürlich als Realgar oder Rauschrot vorkommenden Arsenmonosulfid, AsS, noch das Arsentrisulfid (Auripigment, Rauschgelb), As_2S_3, und das Arsenpentasulfid, As_2S_5. Es sind die Schwefelwasserstoff-

salze des Arsens, und aus den beiden lezterwähnten Sulfiden bestehen die gelben Niederschläge, die Schwefelwasserstoff in Lösungen von Arsenverbindungen erzeugt. Realgar fand früher eine beschränkte Anwendung als Malerfarbe und wird, seitdem die Verwendung arsenhaltiger Farben im Kunstgewerbe und der Färberei (Tapeten!) verboten ist, nur noch in der Feuerwerkerei in geringem Maße verwandt. Arsentrioxyd sowie einige Arseniate und Arsenite werden in ausgedehnterem Maße bei der Kattundruckerei, der Glasfabrikation, als medizinische Präparate (Fowlersche Pillen) und als Konservierungsmittel für zoologische Präparate (Wickersheimsche Flüssigkeit) gebraucht.

Den Phosphoniumverbindungen entsprechende „Arsoniumverbindungen" sind nicht bekannt.

Mit der Besprechung der beiden letzten Elemente der Phosphorgruppe, Antimon und Wismut, strenggenommen sogar schon bei der Betrachtung des Arsens, fühlen wir den Boden unter unseren Füßen etwas schwanken. Ein sicherer Führer beginnt uns nämlich immer untreuer zu werden: die Einheitlichkeit der betrachteten Elemente in bezug auf ihre physikalischen Eigenschaften und in bezug auf das Verhalten ihrer Verbindungen mit Wasserstoff und Sauerstoff. Ich darf Ihnen vielleicht an dieser Stelle nochmals einiges hierauf Bezügliche aus früheren Vorträgen ins Gedächtnis zurückrufen. Sehen wir von den bis jetzt betrachteten gasförmigen und flüssigen Elementen ab, so konnten wir zunächst bei den uns bis jetzt bekannten festen Grundstoffen durchweg eine relativ geringe Dichtigkeit beobachten, die ihren Ausdruck fand in geringem spezifischen Gewicht sowie leichter Zerschneid- oder Zerdrückbarkeit der einzelnen Körper. (Jod, Schwefel, Selen sind pulverisierbar, Phosphor läßt sich mit dem Messer schneiden.) Hand in Hand mit diesen Eigenschaften ging ein relativ niedriger Schmelzpunkt sowie meist eine leichte Brennbarkeit. Mit Ausnahme des Tellurs und des Arsens ließen die Elemente auch alle den eigentümlichen Glanz vermissen, den man als „Metallglanz" bezeichnet. Nachdem wir uns so verschiedener Charakteristika nochmals erinnert haben, wird es Ihnen nicht schwer fallen, einzusehen, daß die bis jetzt besprochenen Elemente in einem gewissen Gegensatz stehen müssen zu den Körpern, die man gemeinhin „Metalle" nennt. Man bezeichnet deshalb den Wasserstoff, die Halogene, die Angehörigen der Schwefel- und Phosphorgruppe sowie die der noch zu besprechenden Kohlenstoffgruppe als „Metalloide". Nun wäre aber die Einleitung der Elemente in Metalloide und Metalle etwas oberflächlich, wollte man sie nur von physikalischen Gesichtspunkten aus vornehmen. Sie sehen ja selbst, daß wir z. B. das Tellur, trotzdem es ausgesprochenen Metallglanz hat, zu den Metalloiden rechnen. Auch Antimon und Wismut, zu deren Betrachtung wir uns jetzt wenden wollen, haben vollkommen das Aussehen von echten Metallen, und so

müssen wir uns also nach *chemischen* Gemeinsamkeiten umsehen, nach deren Vorhandensein wir die Zugehörigkeit zur einen oder anderen Gruppe bestimmen können.

Zur Unterscheidung der Metalle von den Metalloiden dient uns das Verhalten ihrer Sauerstoff- und Wasserstoffverbindungen. Wir nennen nämlich ein Element dann „metalloid", wenn seine Verbindungen mit Sauerstoff, seine Oxyde, *Säureanhydride* sind, also mit Wasser Säuren bilden. Als Beispiele dafür erinnere ich Sie an das Chlorheptoxyd, ClO_7 (siehe S. 64), das Anhydrid der Perchlorsäure, $HClO_4$, an das Jodpentoxyd, J_2O_5, das Anhydrid der Jodsäure, $H_2J_2O_6$ (siehe S. 71), an das Schwefeldioxyd, SO_2 (s. S. 82), das Anhydrid der schwefligen Säure, H_2SO_3, usw. Die Metalloide sind also *säurebildende* Elemente, oder, wie man auch sagt, „Elemente mit saurem Charakter". Da sie selbst Säuren bilden, lösen sie sich in anderen Säuren natürlich nicht auf, denn die Auflösung eines Elementes in einer Säure kann ja nur so geschehen, daß der basische Wasserstoff der Säure (das *elektropositive*, durch einen Punkt bezeichnete Wasserstoff-Ion) durch ein ebenfalls *basisches* Element ersetzt wird. Ein Beispiel wird Ihnen das klarer machen als viele Worte. Schwefelsäure ist dissoziiert in positive Wasserstoff-Ionen und negative Säurerest-Ionen

$$H_2SO_4 = 2\,\dot{H} + SO_4''$$

Ein Element wird sich nur dann in der Schwefelsäure lösen, wenn es Ionen zu bilden vermag, die die beiden positiven Wasserstoffionen ersetzen können. Sie müssen also ebenfalls *positiv*, basisch sein. Positive Ionen bilden aber nur die *Metalle*, die deshalb auch „Elemente mit basischem Charakter" genannt werden. Nun werden Sie aber sehen, daß wir in dem Wismut und Antimon Elemente haben, die nicht nur entschieden das Aussehen von Metallen besitzen, sondern deren elektronegativer (saurer) Charakter durchaus nicht mehr so ausgesprochen ist wie der der vorher besprochenen Metalloide. Sie verhalten sich nämlich bald sauer, bald basisch — und deshalb sagte ich vorhin, wir ständen nun auf etwas schwankendem Boden, wenn wir uns nicht auch neuen Gesichtspunkten umsähen. Das Antimon z. B. bildet einerseits selbst noch Säuren, besitzt also elektronegativen, sauren Charakter, der es als Metalloid erscheinen läßt, andererseits *löst* es sich aber auch in gewissen Säuren, verhält sich also diesen gegenüber als Metall. Ein weiteres Kriterium für die Zugehörigkeit eines Elementes zur Gruppe der Metalle oder Metalloide ist das Vorhandensein von Wasserstoffverbindungen des betreffenden Elementes. Denn nur *Metalloide* besitzen Affinität zum Wasserstoff. Ferner sind Metalloide meist Nichtleiter oder nur sehr schlechte Leiter für Wärme und Elektrizität, während Metalle sowohl Wärme als Elektrizität gut leiten. Stellen wir nun die charak-

teristischen Unterscheidungsmerkmale der Metalle und Metalloide zusammen, so ergibt sich folgende Gegenüberstellung:

Metalloide	Metalle
Elektronegative Ionen, saurer Charakter	Elektropositive Ionen, basischer Charakter
Geringes spez. Gew., geringe Härte	Hohes spez. Gew., große Härte
Nichtleiter der Elektrizität und Wärme	Leiter der Elektrizität und Wärme
Verbinden sich leicht mit Wasserstoff	Keine Verbindungen mit Wasserstoff
Metalloide sind in Salzen stets im Säurerest enthalten ($CaSO_4 = Ca + SO_4$)	Metalle sind in Salzen stets als Basis (als „salzbildendes Element") vorhanden ($CaSO_4 = Ca + SO_4$)
Neigung zu allotropen Modifikationen	Keine Neigung zu allotropen Modifikationen

Da der Wasserstoff positive Ionen bildet, muß er eigentlich zu den Metallen gerechnet werden. Wir werden später Beweise für diese Annahme finden. Natürlich sind die Unterscheidungsmerkmale, die ich Ihnen eben angab, nicht so scharf abgegrenzt, sondern bei Metallen sowohl als bei Metalloiden gibt es Ausnahmen von der Regel, die Sie bald kennen lernen werden.

Wir kommen nun zur Besprechung des **Antimons**. Sein Symbol Sb ist abgeleitet von der lateinischen Bezeichnung Stibium. Antimon findet sich in der Natur sehr selten gediegen, meist in Form seines Trisulfids, Sb_2S_3, das als Mineral Grauspießglanz heißt. Man erhält daraus das Element, indem man das Mineral durch Rösten in sein Oxyd überführt, das dann mit Kohle (ähnlich wie Arsentrioxyd, siehe S. 102) zu Antimon reduziert wird.

Das Antimon ist bläulichweiß, metallglänzend und spröde, so daß es ziemlich leicht gepulvert werden kann. Sein spez. Gew. ist 6,7, sein Schmelzpunkt liegt bei etwa 620°. Das Antimon besitzt Neigung zum Sauerstoff. So zersetzt es z. B. heißen Wasserdampf nach der Gleichung

$$2\,Sb + 3\,H_2O = Sb_2O_3 + 3\,H_2$$

Sie sehen, wir nähern uns schon sehr den Metallen, denn Metalloide besitzen im allgemeinen keine Neigung, sich mit Sauerstoff zu verbinden. Antimon verhält sich aber Säuren gegenüber noch als Metalloid, d. h. es wird von ihnen nicht gelöst. Von Salpetersäure wird es oxydiert zu einem Gemisch von **Antimontrioxyd**, Sb_2O_3, und **Antimonpentoxyd**, Sb_2O_5. Dieser Vorgang ist aber nicht zu verwechseln mit einer **Auflösung** des Metalls in der Säure unter Bildung eines Salzes.

Man kennt auch eine allotrope Modifikation des Antimons, das dem weißen Phosphor und gelben Arsen analoge **gelbe Antimon**, das gegen Licht noch viel unbeständiger ist als die entsprechenden Modifikationen des Phosphors und Arsens Ist schon der Charakter des elementaren Antimons bald sauer, bald basisch, so tritt diese Eigenschaft noch deutlicher in seinen Verbindungen zutage Das Antimontrioxyd, Sb_2O_3, verhält sich nämlich schwach basisch (also wie ein **Metalloxyd**), es löst sich in Säuren zu richtigen Antimonoxydsalzen, in denen das Antimonoxyd als „salzbildende Elementgruppe" fungiert und dem negativen Säurerest-Ion gegenüber vollkommen die Rolle eines positiven Metall-Ions übernimmt. Starken Basen gegenüber verhält sich aber das Antimonoxyd wieder **sauer** (deshalb hieß es früher antimonige Säure) und löst sich in ihnen zu **Antimoniten** auf

Von dem Antimonpentoxyd, Sb_2O_5, leitet sich die dreibasische **Antimonsäure**, H_3SbO_4, ab

$$Sb_2O_5 + 3\,H_2O = 2\,H_3SbO_4$$

Wie bei dem Phosphor und dem Arsen kennt man auch hier außer der Ortho-Antimonsäure, H_3SbO_4, eine **Meta-Antimonsäure**, $HSbO_3$, und eine **Pyroantimonsäure**, $H_4Sb_2O_7$. Das sekundäre Natriumsalz der Pyroantimonsäure, $H_2Na_2Sb_2O_7$, ist in Wasser fast unlöslich, weshalb Salze dieser Säure, meist das pyroantimonsaure Kalium, in der qualitativen Analyse zum Nachweis des Natriums benutzt werden Tropft man zu einer Lösung einer Natriumverbindung, etwa Natriumchlorid, eine Lösung von pyroantimonsaurem Kalium, so vollzieht sich die Umsetzung

$$2\,NaCl + H_2K_2Sb_2O_7 = H_2Na_2Sb_2O_7 + 2\,KCl,$$

und da das entstandene Natriumpyroantimoniat in Wasser nur sehr schwer löslich ist, fällt es als weißlicher, krystallinischer Niederschlag aus. — **Die Oxyde des Antimons** sind weiße oder schwach gelbliche Körper

Antimon bildet einen dem Arsen- und Phosphorwasserstoff entsprechenden **Antimonwasserstoff**, SbH_3 Wie wir schon beim Arsen eine Abnahme der Affinität zum Wasserstoff bemerken konnten (Arsenwasserstoff ist sehr leicht zersetzbar, siehe S 103), so finden wir auch beim Antimonwasserstoff wieder, daß die Bindung der Atome in seinem Molekül nur schwach ist Auch er wird schon durch Erhitzen zersetzt und bildet dann einen schwarzen Antimonspiegel Ja sogar nur einige Zeit sich selbst überlassen, zerfällt er schon in seine Elemente Er ist also die unbeständigste Metalloidwasserstoffverbindung, die wir kennen gelernt haben. Man erhält ihn — genau wie den Arsenwasserstoff — durch Zersetzung einer antimonhaltigen Metallegierung mit einer Säure oder durch Behandlung von Antimonverbindungen mit naszieren-

dem Wasserstoff. Er ist ein giftiges, explosives, farbloses und übelriechendes Gas.

Die Zwitternatur des Antimons kommt auch darin zum Ausdruck, daß es aus seinen Lösungen aus Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt wird, mit anderen Worten: es bildet mit dem sauren Schwefelwasserstoff ein Salz, verhält sich also ihm gegenüber basisch metallartig (vgl. auch bei Arsen S. 103).

Man kennt zwei **Sulfide des Antimons**: das Trisulfid, Sb_2S_3, natürlich vorkommend als Grauspießglanz, und das Pentasulfid, Sb_2S_5, das durch Schwefelwasserstoff aus Antimonsalzlösungen als schön dunkelorangeroter Niederschlag ausgefällt wird. Das Trisulfid wird in der Feuerwerkerei verwandt, das Pentasulfid dient als Zusatz zu vulkanisiertem Kautschuk, dem es die rote Farbe erteilt.

In früheren Zeiten spielten Antimon und seine Verbindungen eine große Rolle als Arzneimittel. Im 15. Jahrhundert erschien eine Schrift „Der Triumphwagen des Antimonii" von **Basilius Valentinus**, und von da an datierte die Verwendung des Antimons in der Medizin. Die physiologischen Wirkungen der Antimonverbindungen sind nicht so stark wie die der Arsenverbindungen. Das bekannteste antimonhaltige Medikament ist der Brechweinstein, das Antimon-Kaliumsalz einer zweibasischen organischen Säure, der Weinsäure. Sie hat die Formel

$$C_4H_4O_6<\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$$

In dem Brechweinstein ist das eine basische Wasserstoffatom durch das Metall Kalium, das andere durch die basische metallähnlich wirkende, frei nicht beständige „salzbildende Elementgruppe" — SbO (Antimonyl) ersetzt:

$$C_4H_4O_6<\begin{matrix}K\\SbO\end{matrix}$$

Man ist heute von dem Gebrauch der Antimonverbindungen ganz abgekommen, und selbst der Brechweinstein wird nur noch in den seltensten Fällen verwandt, da er durch bessere, weniger heftig wirkende Präparate ersetzt ist.

Das letzte Element der Phosphorgruppe ist das **Wismut** (Symbol Bi von lat. Bismuthum). Es zeigt im allgemeinen schon einen so ausgesprochenen Metallcharakter, daß es gar nicht mehr zu den Metalloiden zu rechnen wäre, wenn es nicht noch ein Oxyd mit saurem Charakter bildete.

Wismut kommt meist gediegen vor als ein harter, spröder rötlichweiß metallglänzender Körper vom spez. Gew. 9,8. Sein Schmelzpunkt liegt sehr tief, schon bei 270°. Man benutzt es deshalb zur Herstellung leichtschmelzender Metallegierungen. Gegenüber Schwefel- und

Salpetersäure verhält sich Wismut vollkommen als Metall, indem es sich in ihnen unter Freimachung von Wasserstoff zu Wismutsulfat, $Bi_2(SO_4)_3$ und Wismutnitrat $Bi(NO_3)_3$ löst. Eine Wasserstoffverbindung des Wismuts existiert nicht — also auch hier haben wir vollkommenen Metallcharakter. Der Salzsäure gegenüber spielt es wieder die Rolle eines Metalloids, da es von ihr nicht angegriffen wird.

Wismuttrioxyd, Bi_2O_3, ein gelbes Pulver, entsteht beim Verbrennen des Wismuts an der Luft. Es hat basischen Charakter, da es, ähnlich wie das Antimontrioxyd, Salze bilden kann. Wismutpentoxyd, Bi_2O_5, ist ein braunrotes Pulver, das leicht Sauerstoff abgibt (z. B. Salzsäure zu Chlor und Wasser oxydiert). Von ihm leitet sich eine Säure des Wismuts, die Meta-Wismutsäure, $HBiO_3$, ab, die fälschlich auch als Wismutsäure bezeichnet wird.

Von den Salzen, in denen das Wismut als salzbildendes Element auftritt, ist das wichtigste das Wismutnitrat, $Bi(NO_3)_3$. Mit Wasser bildet sich aus ihm ein basisches Salz (siehe S. 50), das „Bismuthum subnitricum“, das in der Medizin vielfache Anwendung gegen Darmerkrankungen findet.

Wismuttrisulfid, Bi_2S_3, kommt natürlich als Wismutglanz vor. Künstlich erhält man es durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung eines Wismutsalzes als braunen Niederschlag.

Entgegen dem Verhalten der anderen Elemente der Phosphorgruppe besitzt das Wismut nur geringe Neigung, gegenüber den Halogenen fünfwertig aufzutreten. So scheint ein Wismut-Pentachlorid usw. nicht zu existieren. Auch ein Pentasulfid ist nicht sicher bekannt.

Wir sind am Ende unserer Betrachtungen der Phosphorgruppe angelangt und wollen noch einen kurzen zusammenfassenden Rückblick auf dieses Gebiet werfen. Als wichtigstes konnten wir vom Phosphor nach dem Wismut zu ein stetiges Abnehmen des Metalloidcharakters beobachten, das seinen Ausdruck fand in zunehmendem Metallglanz, Leitfähigkeit für Wärme und Elektrizität, Dichte und vor allem in dem stets wachsenden basischen, elektropositiven Charakter der Elemente. Während die Oxyde des Phosphors und Arsens noch ausgesprochen elektronegativ, säurebildend sind, haben wir bei den Oxyden des Antimons und Wismuts einen zunehmend elektropositiven, basen- oder salzbildenden Charakter feststellen können, der immer mehr über den noch in vereinzelten Fällen (die Antimonsäuren und die Metawismutsäure) nachweisbaren sauren Charakter überwog. Hand in Hand mit der Zunahme der metallähnlichen Eigenschaften ging eine Abnahme des Metalloidcharakters. So konnten wir feststellen, daß vom Stickstoff an bis zum Wismut eine stetige Abnahme der Affinität zum Wasserstoff stattfindet. Während Stickstoff und Phosphor noch beständige basische Wasserstoffverbindungen bilden (ich erinnere Sie hier an die Ammonium-

und Phosphoniumsalze), verlieren sich sowohl Basizität als Beständigkeit in wachsendem Maß bis zum Wismut, das überhaupt keine Wasserstoffverbindung mehr bildet, so daß wir in ihm fast ein echtes Metall vor uns haben. Wir rechnen es aber wegen der Existenz eines säurebildenden Wismutpentoxyds noch zu den Metalloiden. Die Wertigkeit der Elemente der Stickstoff-Phosphorgruppe ist in der Hauptsache 3 und 5. Weil auch Stickstoff dieselben Hauptwertigkeiten hat und außerdem, wie der Phosphor, eine basische Wasserstoffverbindung (das Ammoniak, NH_3) liefert, rechnet man ihn mit zu der Phosphorgruppe, weist ihm aber wegen seines sonstigen abweichenden Verhaltens (geringe Reaktionsfähigkeit, Aggregatzustand, Siedepunkt, Unbrennbarkeit usw.) in ihr eine Sonderstellung zu. Weiterhin konnten wir noch feststellen, daß die Neigung zur Bildung allotroper Modifikationen vom Phosphor nach dem Wismut hin abnimmt.

Die drei Elemente Phosphor, Arsen und Antimon bilden wieder eine Triade, denn

$$\frac{31\ (\text{Phosphor}) + 120{,}2\ (\text{Antimon})}{2} = 74{,}5 \quad (\text{Arsen} = 75.)$$

Element	Symbol	Atomgew.	Spez. Gew.	Schmelzp.	Siedep.
Stickstoff	N	14,04	0,88 (flüssig)	— 213°	— 195°
Phosphor	P	31,0	2,3	44,5°	287°
Arsen	As	75,0	5,7	480°	450°
Antimon	Sb	120,2	6,7	630°	1350°
Wismut	Bi	208,5	9,8	269°	1550°

Element	Hauptwert	Anzahl der allotr. Modif.	Charakter der Oxyde	Verhalten der Wasserstoffverb.
Stickstoff	III, V	—	Sauer	Basisch, beständig
Phosphor	III, V	3	Sauer	Basisch, beständig
Arsen	III, V	2	Sauer	Unbeständig
Antimon	III, V	2	Sauer, schwach basisch	sehr unbeständig
Wismut	III (V)	—	Sauer, sehr basisch	—

Neunter Vortrag.

Kohlenstoff — Verschiedene Kohlearten — Trockene Destillation — Leuchtgas — Teer — Kohlenoxyd — Wassergas — Kohlendioxyd — Kohlensaure — Unterschied zwischen Gasen und Dampfen — Gärung — Carbonate — Dicarbonate — Kohlenwasserstoffe — Methan — Cyan — Cyanwasserstoff — Rhodan — Carbide — Silicium — Siliciumdioxyd — Kieselsauren — Dialyse — Siliciumwasserstoff — Siliciumtetrachlorid — Siliciumfluorid — Kieselfluorwasserstoffsaure — Komplexe Ionen — Glas — Siliciumcarbid — Bor — Borsauren — Bortrioxyd — Borchlorid — Borfluorid — Borwasserstoff — Borstickstoff — Germanium — Germaniumdioxyd — Germaniumwasserstoff — Andere Germaniumverbindungen — Gruppenubersicht

Wir haben heute uber eine Gruppe von Elementen zu sprechen, zu der zwei der wichtigsten Grundstoffe gehoren der Kohlenstoff und das Silicium Die Gruppe heißt die Kohlenstoffgruppe und umfaßt die Elemente Kohlenstoff, Silicium, Bor und Germanium

Der Kohlenstoff ist eines der wichtigsten Elemente, da er uns nicht nur zur Heizung und Beleuchtung dient, sondern auch in hervorragendem Maß an dem Aufbau aller tierischen und pflanzlichen Organismen beteiligt ist Er findet sich in der Natur in drei allotropen Modifikationen erstens krystallisiert als Diamant, zweitens krystallinisch als Graphit und drittens amorph als Kohle Der Diamant (Hauptfundstatten Südafrika, Borneo, Brasilien, Australien und Ostindien) ist wasserhell bis blau gefarbt Er krystallisiert in Oktaedern oder auch komplizierteren Formen und besitzt ein sehr großes Lichtbrechungsvermögen Sein spez. Gew ist 3,5 An Harte wird er von keinem anderen Körper ubertroffen, weshalb man ihn in der Technik vielfach zu Bohrungen, zum Glasschneiden usw. verwendet Fur technische Zwecke gebraucht man meist undurchsichtige, schwarze Diamanten, die als Edelsteine keinen Wert haben und Carbonados heißen In Sauerstoff verbrennt Diamant zu Kohlendioxyd, CO_2 Unter Luftabschluß auf sehr hohe Temperatur erhitzt, blaht er sich auf und verwandelt sich in Graphit (Vgl hierzu die Umwandlungen, die Phosphor bei Temperaturveranderungen erleidet) In allen Sauren ist Diamant unloslich Amorpher Kohlenstoff wird von flussigem Eisen gelöst, und beim Abkuhlen krystallisiert ein kleiner Teil als Diamant, der großte als Graphit aus. Die so erhaltenen kunstlichen Diamantkrystalle sind nur sehr klein (Moissan 1897)

Graphit (spez Gew etwa 2), auch Wasserblei oder Reißblei genannt, bildet, da er Metallglanz besitzt und Warme und Elektrizitat weit besser leitet als Diamant, eine mehr metallahnliche Modifikation des Kohlenstoffs, findet sich in großeren Mengen in Gesteinen eingesprengt und ist Ihnen allen als „Bleistift" bekannt Er laßt sich durch Tem-

peraturerhöhung nicht in eine andere Modifikation überführen, verbrennt sehr hoch erhitzt, an der Luft zu Kohlendioxyd und ist in Säuren unlöslich.

Kohle, d. h. amorpher Kohlenstoff, bildet in den verschiedensten Gegenden ungeheure Lager, so in Deutschland in Schlesien und im Ruhrgebiet, ferner in England (submarine Kohlenbergwerke bei Newcastle), in Nordamerika und China. Die Kohlenlager sind entstanden durch Zersetzung von Pflanzenstoffen, die unter Wasser Millionen von Jahren hindurch von der Luft abgeschlossen waren. Die Pflanzen sind im Lauf der Zeiten immer ärmer an anderen Elementen, somit relativ reicher an Kohlenstoff geworden. Die älteste Kohle (Anthrazit) enthält etwa 94 % Kohlenstoff und nur noch je 3 % Wasserstoff und Sauerstoff, während der aus den jüngsten geologischen Epochen stammende Torf noch 32 % Sauerstoff, 6 % Wasserstoff und 2 % Stickstoff enthält, so daß nur 60 % Kohlenstoffgehalt übrig bleiben. Je nach dem Alter (und damit dem Kohlenstoffgehalt) unterscheidet man

Anthrazit	94 % Kohle
Steinkohle	82 % -
Braunkohle	70 % -
Torf	60 % -

Einen Beweis für das enorme Alter der Steinkohlenschichten bilden die in ihnen vorkommenden Abdrücke vorweltlicher Pflanzen (Fig. 30).

Die oben erwähnten Kohlenarten faßt man auch unter dem Namen Steinkohle zusammen, während man unter Holzkohle ein Kunstprodukt versteht, das durch unvollständige Verbrennung des Holzes in „Kohlenmeilern" gewonnen wird. Durch Überdeckung der Meiler mit Erde hindert man den Zutritt des Luftsauerstoffs in ziemlich hohem Maß (siehe auch S. 75 bei Schwefel), so daß alle Elemente außer Kohlenstoff in gasförmige Oxydationsprodukte verwandelt werden, während der Kohlenstoff für dessen Verbrennung die Menge des zugelassenen Luftsauerstoffs nicht ausreicht, zurückbleibt. Auf diese Weise wird das Holz verkohlt. (Vgl. die Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure auf organische Substanzen S. 84.)

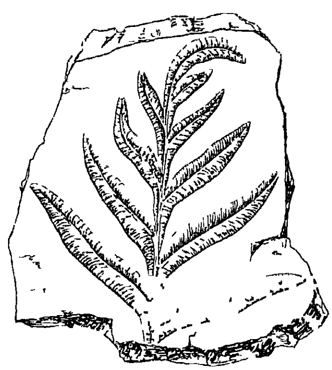


Fig. 30.
Pflanzenabdruck in Steinkohle.

Man kann das Holz auch in geschlossenen Gefäßen aus Eisen verkohlen. Man spricht dann von „trockner Destillation“ des Holzes. Bei diesem Vorgang entstehen verschiedene wichtige Produkte.

Ich will Ihnen eine solche Destillation hier vorführen (Fig. 31). In einer Retorte erhitzen wir Tannenholzspäne mit einem Bunsenbrenner. Die sich entwickelnden Dämpfe werden in ein rundes Glasgefäß geleitet, das zwei Öffnungen hat. Diese „Vorlage“ steht in kaltem Wasser, und der Teil der Dämpfe, der sich nicht kondensiert, entweicht durch die spitz ausgezogene Glasröhre ins Freie. Setzen wir nun den Versuch in Gang, so bemerken Sie, wie sich schon nach kurzer Zeit in der Vorlage zwei Flüssigkeitsschichten verdichten: eine schwere, dunkle, und eine leichtere und hellere. Ferner können wir das aus der Glasröhre unkondensiert entweichende Gas anzünden, und Sie sehen, daß es mit schön leuchtender, ruhiger Flamme verbrennt. Dieses brennbare Gas ist kein einheitlicher chemischer Körper, sondern ein Gemisch verschiedener Gase, die man unter dem Namen **Leuchtgas** zusammenfaßt. Aus Holz gewonnenes Leuchtgas ist aber nicht so gut wie das bei der trockenen Destillation der Steinkohlen entstehende, weshalb nur dieses in den Gasfabriken hergestellt wird. Die flüssigen Destillationsprodukte, die sich in der Vorlage angesammelt haben, sind der dunkle, schwere **Holzteer** (bei der Destillation der Steinkohlen entsteht der als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Anilinfarben und vieler organischer Präparate wie z. B. Saccharin ungemein wertvolle **Steinkohlenteer**) und der leichtere, helle Holzgeist oder **Holzessig**, ein Gemisch aus Essigsäure und Methylalkohol. (Methylalkohol ist ein sehr naher Verwandter des gewöhnlichen Äthylalkohols oder Weingeists.) Wenn wir uns nun die Destillationsprodukte des Holzes und der Steinkohle und die hauptsächlichsten aus ihnen hergestellten Stoffe in Form eines Stammbaumes zusammenstellen, so erhalten wir folgende Übersicht:

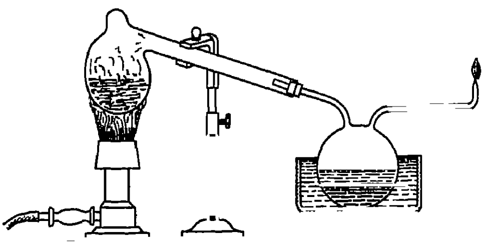
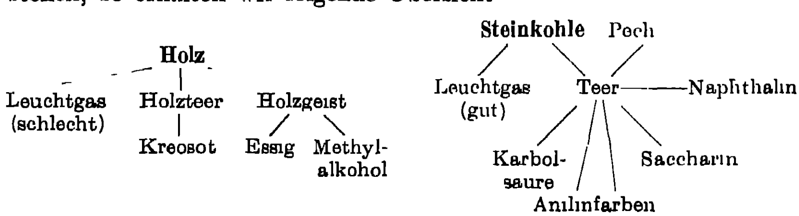


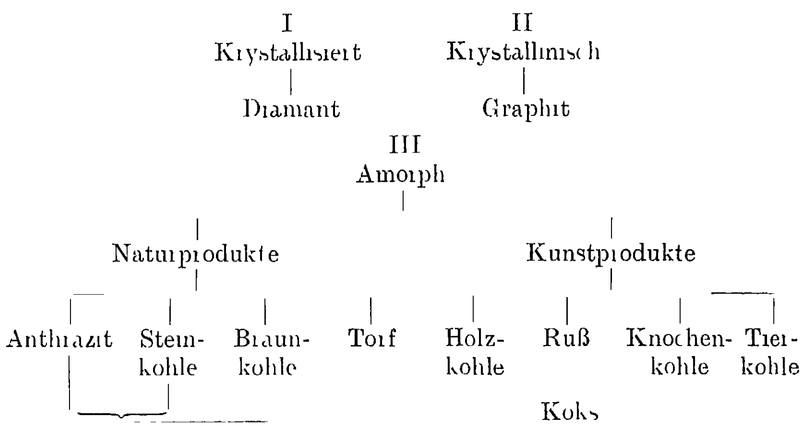
Fig. 31.
Apparat zur trockenen Destillation des Holzes.



Der Rückstand, den wir in unserer Retorte erhalten, ist verkohltes Holz „Holzkohle". Der Rückstand, der bei der Trockendestillation der Steinkohlen hinterbleibt, heißt „Koks", der als schwer in Brand zu setzendes, aber große Hitze entwickelndes Brennmaterial geschätzt wird.

Durch Verkohlung von Knochen erhält man Knochenkohle, während die Tierkohle aus verkohltem Blut und Fleisch besteht. Schließlich gibt es auch noch Kohlenstoff in Form von Ruß. Er scheidet sich aus leuchtenden Flammen ab, die viel glühenden Kohlenstoff enthalten. Auch bei der Zersetzung kohlenstoffhaltiger Verbindungen durch Chlor scheidet sich der Kohlenstoff in Form von Ruß ab (siehe S. 60). Diese verschiedenen Arten Kohle stellen aber alle nur eine und dieselbe Modifikation des Kohlenstoffs dar, nämlich die amorphe.

Holz- und Tierkohle sind sehr porös, weil die zellige Struktur der Körper, aus denen sie entstanden sind, auch nach der Verkohlung noch erhalten bleibt. Infolge der Porosität besitzen diese Kohlearten ein großes Absorptionsvermögen für Gase. 1 ccm Holzkohle kann z. B. bis zu 90 ccm Gas absorbieren. Wenn man fauliges Wasser durch Holzkohle filtriert, so absorbiert sie die Gase, die dem Wasser den fauligen Geruch erteilen, so daß es nach der Filtration rein erscheint. Aus demselben Grund setzt man bisweilen angebrannten Speisen etwas Holzkohle zu und macht sie dadurch wieder genießbar. Poröse Kohlen haben auch entfärbende Kraft, da sie Farbstoffe absorbieren. Durch Holzkohle filtrierter Rotwein läuft farblos ab. Nachstehend noch ein „Stammbaum" der Modifikationen des Kohlenstoffs.



Der Kohlenstoff ist nur in flüssigem Eisen in geringem Grade löslich. Von den Verbindungen des Kohlenstoffs betrachten wir zunächst seine Oxyde. Wenn man Kohlenstoff bei ungenügendem Luftzutritt

verbrennt, dann verbindet er sich mit einem Atom Sauerstoff zu Kohlenmonoxyd, kurzweg Kohlenoxyd genannt:

$$2\,C + O_2 = 2\,CO$$

Kohlenoxyd ist ein farb- und geruchloses, sehr giftiges Gas, das mit blauer Flamme brennt. Die blauen Flämmchen, die man stets an brennenden Kohlen beobachten kann, rühren von Kohlenoxyd her. Aus der Art seiner Entstehung erklärt es sich, daß man bei Öfen stets für genügenden Luftzutritt sorgen muß, damit nicht Kohlenoxyd gebildet wird, durch das die Luft des Zimmers vergiftet wird.

Leitet man Wasserdampf über glühende Kohlen, so entsteht nach der Gleichung $H_2O + C = CO + H_2$ ein Gemisch aus Kohlenoxyd und Wasserstoff, das unter dem Namen Wassergas viel zu Heizzwecken verwendet wird. Es brennt mit farbloser Flamme, kann aber durch „Karburierung" (siehe S. 420) zu einem guten Leuchtgas gemacht werden.

Das Kohlendioxyd ist ein Oxyd von durchaus saurem Charakter, denn es bildet mit Wasser die Kohlensäure, H_2CO_3. Diese verhält sich aber gerade so wie die schweflige Säure: sie ist frei nicht beständig, sondern zerfällt sofort wieder in ihr Anhydrid CO_2 und Wasser:

$$H_2CO_3 = CO_2 + H_2O$$

Das, was man also meist als Kohlensäure bezeichnet, ist in Wirklichkeit Kohlensäureanhydrid.

Kohlensäureanhydrid entsteht durch Oxydation des Kohlenoxyds. Die Neigung dieser Verbindung zur Aufnahme eines weiteren Atoms Sauerstoffs ist so groß, daß man mit Kohlenoxyd, ähnlich wie mit Wasserstoff, Metalloxyde zu Metallen reduzieren kann. Man erhält so reines Metall und Kohlensäureanhydrid, z. B.

$$Fe_2O_3 + 3\,CO = 2\,Fe + 3\,CO_2$$

Ferner erhält man Kohlendioxyd durch Zersetzung der Salze der Kohlensäure, der Carbonate, mit stärkeren Säuren. Dadurch wird zunächst Kohlensäure in Freiheit gesetzt, die sofort wieder in Kohlendioxyd und Wasser zerfällt. Zerlegen wir z. B. das Natriumcarbonat mit Salzsäure, so erhalten wir:

$$\text{I.}\quad Na_2CO_3 + 2\,HCl = 2\,NaCl + H_2CO_3$$
$$\text{II.}\quad H_2CO_3 = CO_2 + H_2O$$

In einer Formel geschrieben also:

$$Na_2CO_3 + 2\,HCl = 2\,NaCl + CO_2 + H_2O$$

Kohlendioxyd findet sich vielfach in der Natur: in freiem Zustand kommt es in kleinen Mengen als Bestandteil der Luft vor, in größeren verleiht es den Mineralwässern ihren prickelnden Geschmack. Es

bildet sich in einzelnen Vulkanen und strömt dann aus Erdspalten aus. Ferner entsteht es stets beim Faulen organischer Substanzen, deren Kohlenstoff durch den Fäulnisprozeß zu Kohlendioxyd oxydiert wird. In großen Mengen wird es durch die Atmung gebildet — ein Vorgang, auf den wir noch genauer zu sprechen kommen werden, wenn wir uns erst einmal mit den Eigenschaften des Kohlendioxyds vertraut gemacht haben.

Kohlendioxyd ist ein farbloses Gas von schwach stechendem Geruch und prickelndem Geschmack. Es ist bedeutend schwerer als Luft. Sein spez. Gew. ist 1,53. Die Verbrennung unterhält es nicht. Die Schwere und Unbrennbarkeit des Kohlendioxyds lassen sich durch einen schönen Versuch veranschaulichen.

Über eine brennende Kerze (Fig. 32) halte ich einen mit Kohlensäureanhydrid gefüllten Zylinder. Sie sehen, daß ich seinen Inhalt über die Kerze tatsächlich „ausgießen" kann, wie wenn es Wasser wäre, denn sobald ich den Zylinder kippe, erlischt die Flamme. Ich will Ihnen noch einen ähnlichen Versuch zeigen.

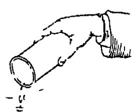


Fig. 32. Löschen einer Flamme durch Ausgießen von Kohlendioxyd.

Auf einer Wage (Fig. 33) steht ein gewöhnliches Becherglas. Die Wage befindet sich im Gleichgewicht. Daß das Becherglas mit Luft gefüllt ist, sehen Sie daran, daß eine hineingehaltene Kerze ruhig weiter brennt. Ich gieße nun aus einem Zylinder Kohlensäureanhydrid in das Becherglas. Die Luft wird von dem schwereren Gas verdrängt, was Sie an dem Sinken der Wagschale merken können, und wenn wir jetzt eine Kerze in das Becherglas halten, erlischt sie, während sie in dem Zylinder weiterbrennt — ein Beweis, daß wir das Kohlendioxyd wirklich „umgegossen" haben.

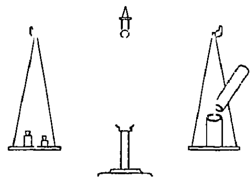


Fig. 33. Kohlendioxyd ist schwerer als Luft.

Kohlendioxyd kann durch Anwendung von Druck verflüssigt werden. Wir haben ja schon verschiedenfach erwähnt, daß man Gase durch Zusammenpressen und Abkühlen verflüssigen kann, so daß es ganz angebracht erscheint, uns einmal etwas näher mit dem Vorgang der Verflüssigung zu befassen.

Um in dieser Frage Klarheit zu gewinnen, wollen wir uns erst einmal überlegen, welcher Unterschied zwischen einem „Gas" und einem „Dampf" besteht. Um es gleich vorwegzunehmen, eigentlich besteht gar kein prinzipieller Unterschied, sondern lediglich ein gradueller. Sowohl Gase als Dämpfe sind luftförmige Körper. Nur nennt man Dämpfe solche, die schon bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck flüssig werden, während man unter Gasen Stoffe

versteht, die unter denselben Umständen luftförmig bleiben. Wir sprechen also z. B. deshalb von Wasser**dampf**, weil er sich bei gewöhnlichem Druck und gewöhnlicher Temperatur zu flüssigem Wasser kondensiert. Dagegen reden wir von Wasserstoff**gas**, da es unter denselben Umständen luftförmig ist. Früher unterschied man „unvollkommene" und „vollkommene" Gase. Unter ersteren verstand man die, die man verflüssigen konnte, während man glaubte, die „vollkommenen Gase" ließen sich überhaupt nicht verflüssigen. Heute weiß man, daß **jedes** Gas verflüssigt werden kann, aber nur **unterhalb einer bestimmten**, für jedes Gas verschiedenen **Temperatur**, die man die „**kritische Temperatur**" nennt. So ist z. B. die kritische Temperatur für

Wasserstoff . .	— 240°
Sauerstoff	— 119°
Stickstoff .	— 145°
Kohlendioxyd . .	+ 31°
Schwefeldioxyd	+ 155°

Der Druck, den ein verflüssigtes Gas bei seiner kritischen Temperatur auf die Wände eines geschlossenen Gefäßes ausübt, heißt „**kritischer Druck**".

Wir ersehen aus der angeführten Tabelle, daß die kritischen Temperaturen innerhalb sehr weiter Grenzen schwanken. Während Wasserstoff durch keinen noch so starken Druck verflüssigt werden kann, wenn er nicht auf — 240° abgekühlt ist, kann Kohlendioxyd noch bei + 31°, Schwefeldioxyd gar bei + 155° unter Anwendung eines genügend großen Drucks verflüssigt werden. Da die kritische Temperatur bei dem Schwefeldioxyd so hoch liegt, braucht man bei **gewöhnlicher** Temperatur (bei der das Gas also schon weit unter seine kritische Temperatur abgekühlt ist) nur einen sehr kleinen Druck zu seiner Verflüssigung aufzuwenden. Bei 12° genügen z. B. schon 3 Atmosphären. Während Kohlendioxyd bei 31° noch 77 Atmosphären zur Verflüssigung braucht, erfordert es bei 0° nur noch 35. Es ist klar, daß man bei weiterer Erniedrigung der Temperatur schließlich an einen Punkt gelangen muß, an dem das Gas **überhaupt keinen Druck** mehr braucht, um flüssig zu werden, sondern bei dem der normale Luftdruck (= 1 Atmosphäre, 760 mm Barometerstand) dazu ausreicht. Dieser Punkt liegt bei dem Kohlendioxyd bei — 79° und stellt seinen **Siedepunkt** dar. Denn sobald wir es etwas über diese Temperatur erwärmen, würde es sich in Gas verwandeln — genau so, wie es auch Wasser bei Erwärmung über **seinen** Siedepunkt — 100° — tut. Wir können also luftförmige Körper einteilen in

Gase, mit sehr tiefem Siedepunkt, kritische Temperatur **unterhalb** 0°.

Unvollkommene Gase, die einen Übergang zwischen Gasen und Dämpfen darstellen. Kritische Temperatur oberhalb 0°, infolgedessen verhältnismäßig leicht zu verdichten. Hierher gehören Chlor, Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd.

Dämpfe: kritische Temperatur sehr hoch über 0°, bei „Normalbedingungen" (0° und 760 mm Barometerstand) flüssig oder fest. Hierzu zählen: Brom, Jod, Wasser usw.

Zum vollkommenen Verständnis des Verhaltens verflüssigter Gase müssen wir uns nur immer daran erinnern, daß die Begriffe „Wärme" und „Kälte" durchaus relativer Natur sind. Europäer, die an Durchschnittstemperaturen von 12—15° gewohnt sind, finden Temperaturen von 5 oder gar 0 Grad schon recht kalt, während ein Eskimo, der an viel tiefere Temperaturen gewohnt ist, im gleichen Falle von außergewöhnlicher Wärme sprechen würde.

Verflüssigte Gase sind nun — um im Bilde zu bleiben — an außerordentlich tiefe Temperaturen „gewohnt". Ihr Siedepunkt (den wir uns aus Gewohnheit, Wasser als Norm anzunehmen, immer bei sehr hohen Temperaturen liegend denken) befindet sich ja weit unter null Grad. Flüssige Kohlensäure „kocht" (d. h. „geht unter Sieden in den luftförmigen Aggregatzustand über") schon bei 79° unter Null. Für flüssiges Kohlendioxyd bedeutet also Zimmertemperatur, die wir zu 15° annehmen wollen, schon eine ganz enorme Hitze, durch deren Einwirkung es sich sofort in Gas verwandelt, ebenso wie es jede beliebige Flüssigkeit täte, wenn wir sie in Raume brächten, deren Temperatur 94° oberhalb ihres Siedepunktes liegt. Wenn sich das flüssige Kohlendioxyd in einer offenen Schale befindet, wird es also rasch verdunsten und das entstehende gasförmige Kohlendioxyd entweicht in die Luft. Anders wird die Sache aber, wenn wir flüssiges Kohlendioxyd in einem geschlossenen Gefäß, etwa einer zugeschmolzenen Glasröhre, aufbewahren. Dann kann das gebildete Gas nicht entweichen, und es entsteht infolgedessen in der Röhre ein Druck, der um so größer wird, je höher die Temperatur über dem Siedepunkt des flüssigen Kohlendioxyds liegt. Bei jeder Temperatur herrscht also in der Röhre ein bestimmter Druck, durch den die Moleküle des flüssigen Kohlendioxyds gerade so weit zusammengedrückt werden, daß sie bei der augenblicklich herrschenden Temperatur nicht gasförmig werden können. Es herrscht also ein Gleichgewichtszustand, den wir an einer Wage dadurch veranschaulichen können, daß wir mit einem Finger gegen die Oberseite, mit einem anderen gleich stark gegen die Unterseite derselben Wagschale drücken. Es wird dann die Wage vollkommen in Ruhe bleiben, d. h. es wird Gleichgewicht herrschen. Der Druck von unten entspricht der Größe des Bestrebens des flüssigen Kohlendioxyds, gasförmig zu werden, der Druck von oben dem Gasdruck in unserer Röhre. Um die Wage ständig im

Gleichgewicht zu halten, muß der Druck von oben immer gleich dem von unten sein Wachst also z B der Gasdruck in der Röhre, dann muß sich auch der Siedepunkt erhöhen und umgekehrt Hier haben wir eine schöne Erlauterung fur die schon fruher erwahnte Tatsache, daß der Siedepunkt einer Flussigkeit abhangt von dem Druck, der auf ihr lastet. (Siehe S 25) Sie werden nun verstehen, daß sich verflussigte Gase, in geschlossenen Gefaßen bei Zimmertemperatur aufbewahrt, genau so verhalten müssen wie uberhitztes Wasser in einem Dampfkessel (siehe S 26) Der Druck, den flussige Kohlensaure auf die Gefaßwande ausubt, betragt z. B bei einer Temperatur, die

40°	uber ihrem Siedepunkt liegt	(— 30°)	15 Atm
50°	- - - -	(— 20°)	20 Atm,
70°	- - - -	(0°)	35 Atm

Sie ersehen hieraus, daß „schon" bei 0° der Druck ein recht hoher ist. Wir sagen „schon", weil wir eben 0° noch als niedrige Temperatur zu betrachten gewohnt sind Die entsprechende Temperatur fur Wasser ware 170° (= 70° oberhalb seines Siedepunktes), und unter diesen Umstanden betragt auch der Druck des Wasserdampfes, wie wir wissen, 8 Atmospharen.

Flüssiges Kohlendioxyd kommt in Stahlflaschen, sogenannten „Bomben", in den Handel Wegen des (besonders im Sommer) in ihnen herrschenden hohen Drucks muß man etwas vorsichtig mit ihnen umgehen, man muß sie z. B. vor direkter Sonnenbestrahlung schutzen Denn wie wir wissen, liegt die kritische Temperatur des Kohlendioxyds (d. h die Temperatur, oberhalb der es unter keinem noch so großen Druck als Flussigkeit bestehen kann) bei + 31° Wurde sich also der Inhalt der Bombe so weit erwarmen — und in der Sonne ist das sehr leicht möglich — dann wurde sich das ganze flussige Kohlendioxyd momentan in Gas verwandeln, wodurch der im Innern der Bombe herrschende Druck plötzlich stark anwachsen und die Bombe zur Explosion bringen wurde

Laßt man aus einer solchen Bombe flussiges Kohlendioxyd ausströmen, so kuhlt es sich infolge der Verdunstungskalte (siehe S 25) so weit ab, daß ein Teil davon zu einer festen weißen Masse, dem „Kohlendioxydschnee" erstarrt Mit ihm kann man Quecksilber zum sofortigen Gefrieren bringen, und ein in eine Mischung von festem Kohlendioxyd und Ather getauchtes Thermometer (Weingeistthermometer! Quecksilber wurde gefrieren!) ergibt eine Temperatur von etwa 100 Grad unter Null!

Kohlendioxyd ist eine ungemein wichtige Verbindung Wir wollen sie herstellen durch Zersetzung eines Carbonates mit Salzsaure und ein paar Zylinder mit dem Gas anfullen

In einer Kochflasche befindet sich Marmor, der aus Calciumcarbonat besteht. Ich gebe nun verdünnte Salzsäure zu, und sofort beginnt eine stürmische Gasentwicklung, da sich nach der Reaktionsgleichung

$$CaCO_3 + 2\,HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2$$

Kohlendioxyd entwickelt. Das entweichende Gas leiten wir in einige Zylinder, die wir, da Kohlendioxyd schwerer als Luft ist, direkt mit ihm füllen können.

Das Vorhandensein von Kohlendioxyd weisen wir am besten mit Kalkwasser, einer wässrigen Lösung des Calciumhydroxyds, $Ca(OH)_2$ nach. Dieses reagiert nämlich mit Kohlendioxyd derart, daß unlösliches Calciumcarbonat und Wasser entsteht. Das Calciumcarbonat fällt als weißer Niederschlag aus, wodurch sich die ursprünglich klare Lösung trübt. Wir können die Reaktion der Einfachheit halber so schreiben:

$$Ca\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix} + CO_2 = Ca\,CO_3 + H_2\,O$$

Dabei müssen wir aber immer bedenken, daß nicht das Kohlendioxyd, sondern die aus ihm und dem Wasser der Calciumhydroxydlösung entstehende Kohlensäure das Carbonat bildet. Das ist ja eigentlich selbstverständlich. Denn ein Salz der Kohlensäure kann doch nur von ihr selbst und nicht von ihrem Anhydrid gebildet werden. Wollen wir also ganz genau verfahren, so müssen wir schreiben:

$$\text{I}\quad Ca(OH)_2 + H_2O + CO_2 = Ca(OH)_2 + H_2CO_3$$

$$\text{II}\quad Ca\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix} + H_2\,CO_3 = Ca\,CO_3 + 2\,H_2O$$

Ich gebe in einen der mit Kohlendioxyd gefüllten Zylinder etwas Kalkwasser und schüttle um. Sofort wird die Flüssigkeit trübe, und wenn wir sie kurze Zeit stehen lassen, wird sich aus ihr ein weißer Niederschlag von Calciumcarbonat abgesetzt haben.

Körper, die beim Verbrennen eine sehr hohe Temperatur entwickeln, sind imstande, das Kohlendioxyd zu spalten und auf Kosten seines Sauerstoffs weiter zu brennen. Ich senke einen brennenden Magnesiumdraht in einen Zylinder mit Kohlendioxyd. Die glänzende Flamme erlischt nicht, sondern brennt ruhig weiter, während sich die Wandungen des Zylinders mit amorphem Kohlenstoff bedecken, der aus dem zersetzten Kohlendioxyd herrührt.

$$CO_2 + 2\,Mg = 2\,MgO + C$$

Wenn man Kohlendioxyd über glühende Kohlen leitet, nimmt es noch ein Atom Kohlenstoff auf und wird dadurch zu Kohlenmonoxyd.

$$CO_2 + C = 2\,CO$$

Kohlendioxyd entsteht bei der Atmung infolge der langsamen Verbrennung der im Körper enthaltenen Kohlenstoffverbindungen. Daß in der ausgeatmeten Luft tatsächlich Kohlendioxyd enthalten ist, will ich Ihnen auf sehr einfache Weise zeigen. Ich blase einen Luftstrom durch Kalkwasser, und schon in kurzer Zeit sehen Sie es trüb werden. Jedes atmende Wesen entzieht also der Luft Sauerstoff und reichert sie dafür mit Kohlendioxyd an, genau so, wie es jeder mit Flamme verbrennende kohlenstoffhaltige Körper tut. Auch das will ich Ihnen zeigen.

Leuchtgas ist reich an kohlenstoffhaltigen Verbindungen, so daß sich unter seinen Verbrennungsprodukten ziemlich viel Kohlendioxyd befindet.

Über der Flamme eines Bunsenbrenners (Fig. 34) ist ein Trichter aufgehängt, durch den mit Hilfe einer Wasserluftpumpe die entstehenden Verbrennungsgase abgesaugt werden. Sie passieren, bevor sie durch die Luftpumpe ins Freie gelangen, eine mit Kalkwasser beschickte Waschflasche. Wenn wir nun den Apparat in Gang setzen, so wird das Kalkwasser schon nach kurzer Zeit trübe — ein Zeichen, daß wir unter den Verbrennungsprodukten des Leuchtgases auch Kohlendioxyd haben. Dieser und der vorhergehende Versuch geben die Erklärung dafür, daß stark bewohnte oder durch Gas geheizte und beleuchtete Räume gut ventiliert sein müssen, da man sonst bald über „schlechte Luft“ zu klagen haben wird.

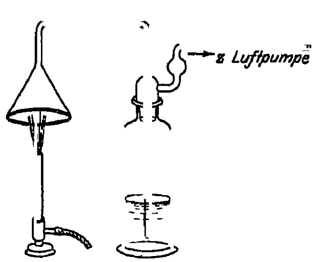


Fig. 34.
Apparat zum Nachweis des Kohlendioxyds in den Verbrennungsprodukten des Leuchtgases.

Kohlendioxyd tritt auch in großen Mengen bei der Gärung zuckerhaltiger Flüssigkeiten auf, worauf die Herstellung der alkoholischen kohlensäurehaltigen Getränke (Biere, Schaumweine) beruht. Zucker besitzt nämlich die Eigenschaft, durch den Einfluß eines in der Luft vorkommenden mikroskopischen Pilzes, des Hefepilzes oder kurz „Hefe“, in Alkohol (genauer „Äthylalkohol“, C_2H_6O) und Kohlendioxyd gespalten zu werden. Diesen Vorgang nennt man Gärung. Er vollzieht sich im allgemeinen nach der Gleichung

$$\underset{\text{Traubenzucker}}{C_6H_{12}O_6} + \text{Hefe} = 2\,\underset{\text{Alkohol}}{C_2H_6O} + 2\,CO_2$$

Häufig trifft man deshalb in Kellern, in denen viel gärende Flüssigkeiten liegen, eine an Kohlendioxyd so reiche Luft, daß brennende Kerzen in ihr erlöschen und Menschen betäubt, ja sogar getötet werden können. Denn da Kohlendioxyd die Verbrennung nicht unterhält, ist es natürlich auch nicht zur Atmung zu brauchen.

Von der Entwicklung des Kohlendioxyds bei der Gärung zuckerhaltiger Flüssigkeiten macht man eine sehr wichtige Anwendung in der Medizin. Es ist Ihnen bekannt, daß gewisse Funktionsstörungen der Nieren sich dadurch bemerkbar machen, daß ihr Sekret, der Harn, je nach der Schwere und Art der Erkrankung wechselnde Mengen von Zucker enthält. Es ist deshalb für den Arzt von großer Wichtigkeit, feststellen zu können, wieviel Zucker in einer bestimmten Menge Urin enthalten ist. Zu diesem Zweck benutzt er ein „Gärungs-Saccharometer"[1].

Ein beiderseits offenes, an einem Ende zu einer Halbkugel erweitertes, U-förmig gebogenes Rohr (Fig. 35) ist bis zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt. Hinter dem längeren Schenkel befindet sich eine Skala. Zur Vornahme einer Zuckerbestimmung gibt man eine abgemessene Quantität, etwa 1 ccm, des zu untersuchenden Urins in die Halbkugel auf das Quecksilber, fügt etwas Hefe zu und verschließt die Halbkugel luftdicht mit einem schweren Bleideckel. Unter dem Einfluß der Hefe vergärt nun der in dem Urin enthaltene Zucker, und da das gebildete Kohlendioxyd nicht entweichen kann, entsteht im Innern des Apparats ein Druck, durch den das Quecksilber in dem langen Schenkel in die Höhe gepreßt wird, so daß man an der Skala direkt den Zuckergehalt ablesen kann. Denn natürlich wird das Quecksilber um so höher steigen, je größer der Druck ist, d. h. je mehr Zucker sich in Kohlendioxyd und Alkohol gespalten hat.

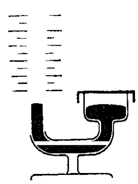


Fig. 35
Gärungs-Saccharometer

Pflanzen können unter der Einwirkung des Sonnenlichtes aus der Luft aufgenommenes Kohlendioxyd assimilieren, indem sie es zersetzen und mit Hilfe des dabei gewonnenen Kohlenstoffes die komplizierten kohlenstoffhaltigen Verbindungen aufbauen, aus denen ihre Gewebe bestehen. Auch die Pflanze verbrennt durch ihre Lebenstätigkeit einen Teil ihres Kohlenstoffs, genau wie alle übrigen lebenden Wesen, und atmet also auch Kohlendioxyd aus. Durch die Atmung der Tiere und Pflanzen wird somit der Kohlendioxydgehalt der Atmosphäre (etwa 0,03 %) stets auf derselben Höhe gehalten. Andererseits vermag das Chlorophyll (Blattgrün) der Pflanzen das Kohlendioxyd derart zu spalten, daß der freigewordene Sauerstoff ausgeatmet wird, so daß die Pflanzen also auch zum Ersatz des durch die Atmung verbrauchten Sauerstoffs beitragen.

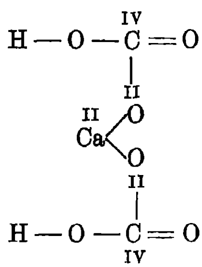
Wir wenden uns nun zur Betrachtung der Kohlensäure und ihrer Salze, die, wie wir schon gehört haben, Carbonate heißen und sehr verbreitet sind. Das Calciumcarbonat (Marmor, Kreide) bildet ganze

[1] Saccharum, lat., der Zucker.

Gebirgszuge Eier- und Muschelschalen bestehen aus dieser Verbindung Da die Kohlensaure, H_2CO_3 zweibasisch ist, kennt man auch saure oder **Dicarbonate** von der allgemeinen Formel $\overset{I}{M}HCO_3$ Bekannt ist z B das zu den „Brausepulvern" verwandte doppeltkohlensaure Natron, richtiger Natriumdicarbonat $NaHCO_3$ Wahrend das normale Calciumcarbonat, $CaCO_3$ (siehe S. 172), in Wasser unlöslich ist, löst sich das Calciumdicarbonat ziemlich leicht Es entsteht beim Einleiten von Kohlendioxyd in Wasser, in dem fein zerteiltes Calciumcarbonat suspendiert ist

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca(HCO_3)_2$$

Ich leite hier gasförmiges Kohlendioxyd in Kalkwasser, wodurch wir zunachst einen weißen Niederschlag von normalem Calciumcarbonat erhalten Leiten wir nun weiter Kohlendioxyd ein, so bemerken Sie, wie sich der Niederschlag wieder löst, bis wir schließlich eine wasserklare Flussigkeit vor uns haben. Nun hat sich alles Carbonat in Dicarbonat umgesetzt Erhitzen wir jetzt die klare Dicarbonatlösung, so entweicht Kohlendioxyd, und wir erhalten wieder einen Niederschlag von Carbonat Um Ihnen auch einmal eine etwas kompliziertere Strukturformel zu zeigen, will ich Ihnen die des Calciumdicarbonats hier anfuhren



Eine noch größere Wichtigkeit als den Carbonaten kommt den Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff, den „Kohlenwasserstoffen" zu. Man kennt kein anderes Element, das auch nur annahernd eine ebensolche große Anzahl von Wasserstoffverbindungen zu liefern vermag wie der Kohlenstoff Deshalb betrachtet man die Beschreibung der Kohlenwasserstoffe als einen besonderen großen Zweig der Chemie, namlich als die Aufgabe der „**organischen Chemie**" Diese Bezeichnung kommt daher, daß man fruher glaubte, gewisse im Korper der Lebewesen vorkommende, aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bestehende Verbindungen, wie z B die Harnsaure, könnten nur mit Hilfe einer den lebenden Wesen eigenen „Lebenskraft" dargestellt werden (siehe auch bei Phosphor S 96), wahrend man die „anorganischen", d. h die in der unbelebten Natur vorkommenden

Verbindungen jederzeit im Laboratorium erhalten konnte. Man nannte deshalb die der belebten Natur eigentümlichen, künstlich nicht darstellbaren Körper „organische Verbindungen" und daher kommt die Bezeichnung „organische Chemie". Seit aber Wöhler im Jahre 1828 den Harnstoff, also eine ausgesprochen „organische" Verbindung, künstlich im Laboratorium darstellte, ist die ganze Theorie von dem Entstehen organischer Verbindungen unter Mitwirkung einer geheimnisvollen „Lebenskraft" endgültig gestürzt, und man spricht deshalb heute viel richtiger anstatt von „organischer" von einer „Chemie der Kohlenstoffverbindungen". Um Ihnen einen ungefähren Begriff von der Ausdehnung dieses Gebietes zu geben, stellen Sie sich vor, daß bereits weit über 100 000 verschiedene Kohlenstoffverbindungen bekannt sind, und daß täglich noch neue entdeckt werden.

Da wir hier über anorganische Chemie sprechen, können wir natürlich nur den Hauptrepräsentanten der einfachen Kohlenwasserstoffe betrachten, das Sumpfgas oder Methan, CH_4. Dieses Gas kommt häufig in Steinkohlengruben vor, wo es, mit Luft gemischt, die gefürchteten Explosionen der „schlagenden Wetter" hervorruft. Auch auf dem Grund stehender Gewässer, in denen Blätter unter Wasser verwesen, entsteht es. Methan ist ferner ein Bestandteil des Steinkohlengases (30 %) und strömt in vielen Gegenden, in denen Petroleum vorkommt, aus der Erde. (Die heiligen Feuer von Baku.)

Das Methan ist farblos, geruchlos und nicht giftig. In Wasser ist das Gas nur wenig löslich. Es brennt an der Luft mit schwach leuchtender Flamme. Mit Luft oder Sauerstoff in richtigem Verhältnis gemischt, explodiert das Methan mit großer Heftigkeit. Ich habe hier in einem Zylinder 1 Volumen Grubengas und 2 Volumina Sauerstoff gemischt. Wenn ich jetzt diesem künstlichen schlagenden Wetter ein brennendes Streichholz nähere, dann erfolgt sofort die Explosion unter betäubendem Knall, der dem des Knallgases an Heftigkeit kaum nachsteht. Die Reaktion, die bei der Explosion des Methans vor sich geht, ist sehr einfach: sein Kohlenstoff verbrennt zu Kohlendioxyd, sein Wasserstoff zu Wasser:

$$CH_4 + 2\,O_2 = CO_2 + 2\,H_2O$$

Dadurch, daß der Kohlenstoff in hohem Maß die Fähigkeit besitzt, Ketten zu bilden, d. h. sich aneinander zu lagern, leitet sich von dem Methan eine Unzahl von Kohlenwasserstoffen ab. Wenn wir dem Methanmolekül ein Atom Wasserstoff wegnehmen, so erhalten wir einen für sich nicht beständigen Rest (siehe S. 47) — $\overset{IV}{C}H_3$, das „Methyl". Diese einwertige Methylgruppe kann nun z. B. wieder eine andere einwertige Methylgruppe binden, so daß dadurch eine gesättigte Verbindung entsteht, die so aussieht:

$$\overset{IV}{H_3C}-\overset{IV}{CH_3}$$

Dieser aus zwei miteinander verketteten Methylgruppen bestehende Körper C_2H_6 heißt **Athan**. Sein einwertiger Rest $\overset{IV}{C_2H_5}$ — heißt „Athyl“. Dadurch, daß wir zwei Athylgruppen miteinander verketten, gelangen wir zu einem Körper von der Formel

$$H_5C_2 - C_2H_5,$$

C_4H_{10}, **Butan** usw. Bezeichnet man die Anzahl der Kohlenstoffatome mit n, so laßt sich die Allgemeinformel fur die Glieder der „Kohlenwasserstoffe der Methanreihe“ darstellen durch den Ausdruck

$$C_n H_{2n+2}$$

Man kennt solche vom Methan abgeleiteten Kohlenwasserstoffe, die im Molekül bis zu 60 Kohlenstoffatome enthalten. Das letzte Glied dieser Kette hat also die Formel

$$C_{60}H_{122}$$

Diese kohlenstoffreichen Glieder der Methanreihe sind wichtige Bestandteile des Petroleums, des Wachses und des Paraffins

Mit diesen Erörterungen sind wir aber schon so tief in die Probleme der organischen Chemie eingedrungen, daß wir uns nun wieder zur anorganischen wenden und die Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Schwefel und dem Chlor besprechen wollen Mit dem Schwefel bildet der Kohlenstoff eine Verbindung von der Zusammensetzung CS_2, eine widerwartig nach faulen Rettichen riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die wir schon als Losungsmittel fur Schwefel und Phosphor kennen gelernt haben Der **Schwefelkohlenstoff** ist sehr fluchtig, sein Dampf ist, mit Luft gemischt, explosiv Angezundet verbrennt er zu Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd

$$CS_2 + 3\,O_2 = CO_2 + 2\,SO_2$$

Von den Chlorverbindungen des Kohlenstoffs ist nur von Interesse der **Tetrachlorkohlenstoff**, CCl_4, den man auffassen kann als Methan, in dem alle vier Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt sind, und das Trichlormethan, $CHCl_3$, in dem nur drei Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt sind.

$$\begin{array}{ccc} & H & \\ & | & \\ Cl - & C & - Cl \\ & | & \\ & Cl & \end{array}$$

Das Trichlormethan ist bekannt unter dem Namen „**Chloroform**“ (Das entsprechende Trijodmethan ist das „Jodoform“) Der Tetrachlorkohlenstoff, eine bei etwa 70° siedende Flussigkeit, findet wegen

seiner Fähigkeit, Fette zu lösen, Anwendung als Fleckenreinigungsmittel

Große Wichtigkeit besitzt die Verbindung des Kohlenstoffs mit dem Stickstoff Die beiden Elemente bilden nämlich einen Körper von der Zusammensetzung CN, der in freiem Zustand zu dem Doppelmolekül $(CN)_2$ polymerisiert ist und Cyan heißt Das Cyan verhält sich vollständig wie ein Element, und zwar wie ein säurebildendes Element Es vereinigt sich mit Wasserstoff zu der Cyanwasserstoffsäure oder Blausäure, HCN Die Blausäure bildet mit Laugen richtige Salze, die Cyanide, so entsteht z B das Kaliumsalz der Cyanwasserstoffsäure, das Cyankalium, beim Zusammenbringen von Kalilauge und Blausäure

$$KOH + HCN = KCN + H_2O$$

Wir haben also in der Cyanwasserstoffsäure ein direktes Analogon zu den Halogenwasserstoffsäuren Die Stelle des halogenen Elementes nimmt hier eine elementartig wirkende Elementgruppe (siehe auch S 109),—CN, ein Schreiben wir anstatt CN das Symbol Cy (Cyan), dann wird die Analogie mit den Halogenwasserstoffsäuren noch augenfälliger

Z B

$HCl + NaOH = NaCl + H_2O$	$HCy + NaOH = NaCy + H_2O$
$HJ + KOH = KJ + H_2O$	$HCy + KOH = KCy + H_2O$

Eine solche Elementgruppe die sich aber wie ein einziges Element verhält, nennt man ein Radikal Die meisten Radikale, wie z B $-NH_4$ (siehe S 60), sind in freiem Zustand nicht beständig Das Radikal $-\overset{IV}{C}\overset{III}{N}$ ist aber in freiem Zustand bekannt, nur polymerisiert es sich da zu $NC - CN = (CN)_2$, wodurch die sämtlichen Wertigkeiten der Verbindung ausgeglichen werden Das Cyan ist ein farbloses, giftiges Gas, das mit purpurroter Flamme zu Kohlendioxyd und Stickstoff verbrennt Die Cyanwasserstoffsäure ist in wasserfreiem Zustand eine farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit, die nach bitteren Mandeln riecht und nur mit den allergrößten Vorsichtsmaßregeln gehandhabt werden darf, da sie so giftig ist, daß schon das Einatmen ihres Dampfes tödlich wirken kann Ihre Wirkung beruht darauf, daß sie die Nerven, die die Atmungsbewegungen unterhalten, lähmt, und daß sie mit dem Körper, der die Sauerstoffübertragung im Blut bewirkt (Hämoglobin), eine chemische Verbindung eingeht, die nicht mehr fähig ist, Sauerstoff aufzunehmen Wegen ihres Einflusses auf die Nerven der Atmungsorgane werden schwach blausäurehaltige Medikamente (Kirschlorbeer-, Bittermandelwasser) zur Beruhigung bei nervösen Erregungszuständen der Atmungsorgane gebraucht Außer in den bitteren Mandeln kommt Blausäure auch noch in verschiedenen Kernen, z B Pfirsichkernen, vor

Die Salze der Blausäure, die **Cyanide**, wirken kaum weniger heftig als die reine Blausäure. Das ist ja klar, denn sie werden durch jede Säure, also z. B. durch die Salzsäure des Magensaftes (siehe S. 58), zersetzt. Z. B.

$$KCN + HCl = HCN + KCl$$

Die Blausäure ist eine so schwache Säure, daß ihre Salze schon durch das Kohlendioxyd der Luft zersetzt werden

$$\underset{\text{Kaliumcyanid}}{2\,KCN} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2} + \underset{\text{(Luftfeuchtigkeit)}}{H_2O} = \underset{\text{Kaliumcarbonat}}{K_2CO_3} + \underset{\text{Blausäure}}{2\,HCN}$$

Daher kommt es, daß Cyanide, die man an der Luft stehen läßt, stets nach Blausäure riechen und mit der Zeit gänzlich in Carbonate umgewandelt werden.

Eine Verbindung von Cyan mit Schwefel ist das Radikal **Rhodan** — CNS′, das frei nicht beständig ist. Dagegen kennt man die Rhodanwasserstoffsäure HCNS sowie die sich von ihr ableitenden Rhodansalze.

Die Verbindungen anderer Elemente mit Kohlenstoff, die man durch Zusammenschmelzen der betreffenden Elemente mit Kohle bei der hohen Temperatur des elektrischen Ofens erhält, heißen **Carbide**. Bekannt ist das Calciumcarbid, das mit Wasser zusammengebracht einen mit heller Flamme brennenden Kohlenwasserstoff, das Acetylen, C_2H_2, liefert.

$$CaC_2 + 2\,H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

Aluminiumcarbid dagegen liefert mit Wasser Methan

$$C_3Al_4 + 12\,H_2O = 3\,CH_4 + 4\,Al(OH)_3$$

Von besonderem Interesse ist das **Bariumcarbid**, BaC_2. Bei höherer Temperatur bindet es nämlich direkt den Stickstoff aus der Luft, indem es mit ihm Cyanbarium bildet

$$BaC_2 + N_2 = Ba(CN)_2$$

Man besitzt also in dem Bariumcarbid ein Mittel zur Verwertung des Luftstickstoffes. (Siehe S. 38.)

Nannten wir den Kohlenstoff den Baustein der organischen Natur, so können wir das jetzt zu besprechende **Silicium**[1]) als den Baustein der anorganischen Natur bezeichnen. Mit Sauerstoff verbunden bildet es den Hauptbestandteil der meisten Gesteinsarten, und daher hat es auch seinen Namen. Das Silicium kommt in freiem Zustand in der Natur nicht vor. Ähnlich wie der Kohlenstoff bildet es mehrere allotrope Modifikationen. Das amorphe Silicium, ein dunkelbraunes Pulver, löst sich in Flußsäure, ist Nichtleiter der Elektrizität und verbrennt, in Sauerstoff erhitzt, zu Siliciumdioxyd oder

[1]) Silex = der Kieselstein

Kieselsäure, SiO_2. In geschmolzenem Zink oder Aluminium löst es sich zum Teil und kann beim Erkalten als kristallinisches Silicium wieder erhalten werden. In dieser Modifikation stellt es stahlglänzende sechsseitige Kristallnadeln dar, die vollkommene Leiter der Elektrizität und härter als Glas sind. Flußsäure greift es nur wenig an, während es sich in starken Laugen unter Entwickelung von Wasserstoff löst. Hierin zeigt sich der elektronegative, säurebildende Charakter des Siliciums, denn bei der Lösung in Laugen entsteht das entsprechende Silikat, d. h. das Salz der Kieselsäure, H_2SiO_3. Verwenden wir z. B. Kalilauge, so ergibt sich die Reaktionsgleichung

$$2\,KOH + Si + H_2O = K_2SiO_3 + 2\,H_2$$

Außer den beiden erwähnten Modifikationen des Siliciums kennt man auch noch eine dritte, nämlich die graphitartige, so daß hier eine vollkommene Analogie zu den Modifikationen des Kohlenstoffs vorliegt.

Die wichtigste Verbindung des Siliciums ist sein Dioxyd, SiO_2, das Kieselsäureanhydrid, das auch kurzweg Kieselsäure genannt wird. Es kommt in der Natur sehr häufig vor, amorph als Opal, kristallisiert als Quarz, Bergkristall, Amethyst, als Quarzsand und Sandstein. Ferner bilden die Salze der sich von dem Siliciumdioxyd ableitenden Kieselsäure H_2SiO_3, die Silikate, eine ganze Reihe wichtiger Mineralien, von denen ich Ihnen hier nur Feldspat und Tonschiefer nennen will. Etwa $^1/_4$ der Erdrinde besteht aus Silicium. Eine wichtige Rolle spielt das Siliciumdioxyd auch im Pflanzen- und Tierreich. Viele Pflanzen (vor allem Gräser) enthalten nennenswerte Mengen dieser Verbindung, und im Tierreich bildet das Silicium einen erheblichen Bestandteil der Schalen gewisser Infusorien sowie der Gerüste verschiedener Schwammarten (Kieselschwämme). Die Kieselschalen der Infusorien widerstehen der Verwesung und bilden den „Kieselgur" oder die „Infusorienerde". Ein großer Teil Berlins steht z. B. auf solchem Kieselgur.

Siliciumdioxyd kristallisiert in durchsichtigen Säulen und Pyramiden des hexagonalen Systems (Bergkristall). Es widersteht allen Lösungsmitteln mit Ausnahme der Flußsäure. In der Knallgasflamme schmilzt es zu einer vollkommen durchsichtigen Masse, dem „Quarzglas". Dieses ist ausgezeichnet durch seine Durchlässigkeit für ultraviolette Strahlen, die von gewöhnlichem Glas absorbiert werden. Ferner dehnt es sich beim Erhitzen nur in so außerordentlich geringem Maße aus, daß man aus Quarzglas hergestellte, bis zur Weißglut erhitzte Gefäße in kaltes Wasser werfen kann, ohne ein Zerspringen befürchten zu müssen. Diese Eigenschaften machen das Quarzglas zu einem sehr wertvollen Material für den Chemiker und Physiker. Amorphes Siliciumdioxyd bildet ein weißes Pulver.

Von dem Siliciumdioxyd leiten sich verschiedene Kieselsauren ab:

$SiO_2 + 2\,H_2O = H_4SiO_4$, Orthokieselsaure.

$SiO_2 + H_2O = H_2SiO_3$, Metakieselsaure (die gewöhnliche Kieselsaure)

Gibt man zu einer Lösung von Natriummetasilikat, Na_2SiO_3, Salzsäure, so erhalt man einen gallertartigen Niederschlag von Metakieselsaure

$$Na_2SiO_3 + 2\,HCl = 2\,NaCl + H_2SiO_3$$

Beim Erhitzen gibt die Metakieselsaure Wasser ab, und es hinterbleibt amorphes Siliciumdioxyd.

Wenn die Lösung des zur Darstellung der Metakieselsaure verwandten Silikates zu stark verdünnt ist, so scheidet sich beim Zugeben von Salzsaure die Kieselsaure nicht als gallertartiger Niederschlag ab, sondern bleibt in außerordentlich fein verteiltem Zustand in der Lösung. Man trennt dann die Kieselsaure von den ubrigen Reaktionsprodukten, indem man das ganze Gemisch in einen Zylinder A bringt (Fig 36), der an einem Ende mit einer „halbdurchlassigen Membran", d. h. einem Stuck tierischer Blase oder Pergamentpapier, verschlossen ist, und der in ein mit reinem Wasser gefulltes großeres Gefaß B taucht Nun besitzen krystallinische Substanzen, wie Chlornatrium, gegenuber solchen „halbdurchlassigen" Membranen ein großes Diffusionsvermögen (siehe S 17), wogegen amorphe Körper, wie Kieselsaure, gar nicht diffundieren. Die Folge davon ist, daß mit der Zeit alles Chlornatrium durch die Membran nach B diffundiert, wahrend die Kieselsaure in A zuruckgehalten wird, Eine solche scheinbare Lösung wie die, in der hier die Kieselsaure vorliegt, nennt man eine kolloidale Lösung. Die Lösung ist deshalb nur scheinbar, weil die Flussigkeit keine gleichartige Masse darstellt, sondern weil sie, wie sich mit verschiedenen physikalischen Methoden nachweisen laßt, die Kieselsaure in fester Form, aber in so außerordentlich feiner Verteilung enthalt, daß das Gemisch den Eindruck einer echten Lösung macht Durch verschiedene Mittel, wie z B. langeres Kochen, Hinzufugen von Papierstuckchen, kann man diese kleinsten schwebenden Kieselsaureteilchen gewissermaßen zusammenbacken, so daß man einen gallertartigen Niederschlag erhalt. Man sagt dann die kolloidale [1]) Lösung ist koaguliert [2]) worden Die Trennung durch Diffusion, die wir eben bei der Kiesel-

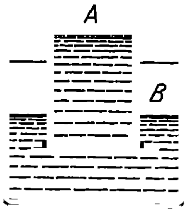


Fig 36
Dialysator

[1]) Kolloidal wahrscheinlich von κολλάω (kollao), ich leime zusammen
[2]) Koaguliert von coagulo (spatlateinisch), ich mache gerinnen

säure ausführten, nennt man **Dialyse** [1]), den dazu dienenden Apparat Dialysator. Substanzen, die durch die Membran diffundieren, heißen **Krystalloide** (krystallisierbare Salze usw.), solche, die von der Membran zurückgehalten werden, **Kolloide** (Leim, Eiweiß, gelatinöse und gallertartige Niederschläge).

Außer der schon erwähnten Ortho- und Metakieselsäure kennt man auch noch verschiedene **Polykieselsäuren**, die aus Verbindungen von Metakieselsäure mit wechselnden Mengen Siliciumdioxyd bestehen.

Kieselsäure ist eine sehr schwache Säure. Sie rötet Lackmuspapier nur sehr wenig und wird schon durch Kohlensäure aus ihren Salzen ausgetrieben. Ganz anders liegen die Verhältnisse aber bei hohen Temperaturen. Infolge der Feuerbeständigkeit ihres Anhydrids treibt nämlich die Kieselsäure in der Glühhitze alle anderen Säuren, sogar Schwefelsäure aus ihren Salzen aus. Z. B.

$$\text{I} \quad 2K_2SO_4 + 2H_2SiO_3 = 2K_2SO_4 + 2SiO_2 + 2H_2O$$
$$\text{II} \quad 2K_2SO_4 + 2SiO_2 = 2K_2SiO_3 + 2SO_2 + O_2$$

Da Kalium- und Natriumsilikat in Wasser löslich sind, gibt uns dieses Verhalten der Kieselsäure ein Mittel an die Hand, um unlösliche Silikate in lösliche Verbindungen überzuführen, sie „aufzuschließen". Man braucht die Silikate zu diesem Zweck nur mit Kaliumsulfat zu schmelzen.

Dem Wasserstoff gegenüber ist das Silicium, wie der Kohlenstoff, vierwertig. Es besitzt aber nicht die abnorm große Neigung des Kohlenstoffs, Ketten zu bilden. Man erhält den dem Methan entsprechenden **Siliciumwasserstoff** SiH_4 durch Zersetzen von Siliciummagnesium mit Salzsäure. Er ist ein farbloses, nicht sehr beständiges und leicht brennbares Gas. Wenn man es durch eine an einer Stelle zum Glühen erhitzte Röhre leitet, dann bildet sich hinter dieser Stelle ein Spiegel aus amorphem Silicium. (Vgl. bei Arsen S. 103.) Siliciumwasserstoff ist infolge Verunreinigung mit Dämpfen des flüssigen Siliciumwasserstoffes Si_2H_6 selbstentzündlich. (Vgl. bei Phosphorwasserstoff S. 99.) Wie beim Methan, so können auch beim Siliciumwasserstoff die vier Wasserstoffatome durch Chlor oder ein anderes der halogenen Elemente ersetzt werden. Man kennt z. B. das dem Trichlormethan entsprechende **Siliciumchloroform**, $SiHCl_3$, das aufzufassen ist als Siliciumwasserstoff, in dem drei Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt sind. Der flüssige Siliciumwasserstoff, Si_2H_6, ist das Analogon zu dem Äthan, C_2H_6. Man kennt noch eine ganze Reihe solcher „organischer" Verbindungen, in denen Silicium die Stelle des Kohlenstoffs übernommen hat.

Mit den Halogenen bildet das Silicium Verbindungen, in denen es vier- und sechswertig auftritt. Das Siliciumtetrachlorid, $SiCl_4$, ist

[1]) διά (dia) hindurch, λύω (lyo) ich löse.

eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, die mit Wasser in Siliciumdioxyd und Salzsäure zerfällt.

$$SiCl_4 + 2\,H_2O = SiO_2 + 4\,HCl$$

Eine andere Zersetzung geht dagegen mit dem Siliciumtetrafluorid vor sich. Wenn man nämlich dieses farblose, an der Luft rauchende, stechend riechende Gas in Wasser leitet, dann scheidet sich Metakieselsäure ab, und in der Flüssigkeit ist eine neue Säure gelöst, die Kieselfluorwasserstoffsäure, H_2SiF_6

$$3\,SiF_4 + 3\,H_2O = H_2SiO_3 + 2\,H_2SiF_6.$$

In der Kieselfluorwasserstoffsäure verhält sich die Elementgruppe SiF_6 wie ein Radikal. Denn die Säure ist dissoziiert nach der Gleichung:

$$H_2SiF_6 = 2\,H^{\cdot} + [SiF_6]''.$$

Das Radikal SiF_6 verhält sich also wie ein zweiwertiges, elektronegatives Ion. Solche Radikal-Ionen, d. h. aus mehreren Atomen verschiedener Elemente zusammengesetzte Ionen, nennt man komplexe Ionen. In ihnen sind die chemischen Eigentümlichkeiten der einzelnen Elemente, aus denen sie bestehen, nicht mehr nachweisbar (siehe S. 127), sondern sie wirken eben vollständig als neues Ganzes. Wir können also in der Kieselfluorwasserstoffsäure weder das Silicium noch das Fluor mit direkten Reaktionen nachweisen. Das gelingt uns erst, wenn wir das komplexe Ion in irgendeiner Weise zerstört haben, so daß wir freie Silicium- und freie Fluor-Ionen haben.

Da die Kieselfluorwasserstoffsäure aus Siliciumtetrafluorid und Wasser unter Ausscheidung gallertartiger Kieselsäure entsteht, so ist sie ein bequemes Mittel, um das Vorhandensein von Siliciumverbindungen nachzuweisen. Ich habe hier in einem Platintiegel (Fig. 37) etwas gewöhnlichen Sand. Diesen mische ich jetzt mit etwas gepulvertem Fluorcalcium, gebe ein paar Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zu und erwärme mit dem Bunsenbrenner. Es entsteht zunächst aus dem Calciumfluorid und der Schwefelsäure Fluorwasserstoffsäure (siehe S. 66)

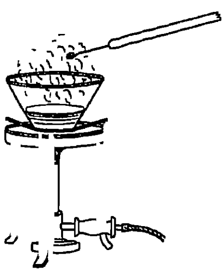


Fig. 37
Probe auf Siliciumverbindungen

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2F_2$$

Die Fluorwasserstoffsäure reagiert mit dem Siliciumdioxyd des Sandes derart, daß sich Siliciumtetrafluorid und Wasser bildet.

$$SiO_2 + 2\,H_2F_2 = SiF_4 + 2\,H_2O$$

Nun halten wir über den Tiegel in das entweichende Tetrafluorid einen zu einer Öse gebogenen Platindraht, an dem ein Wassertropfen

hängt. Sobald das Tetrafluorid mit dem Wasser zusammentrifft, bildet sich Kieselfluorwasserstoffsäure, und der Wassertropfen wird infolge der ausgeschiedenen Metakieselsäure trüb. Man kann die gleiche Probe natürlich auch zum Nachweis von Fluorverbindungen benutzen. Man braucht nur etwas Siliciumdioxyd mit der zu prüfenden Substanz zu mischen und mit Schwefelsäure zu erhitzen. Wird der über den Tiegel gehaltene Wassertropfen trüb, so war Fluor vorhanden.

Die Calcium-, Kalium- und Bleisalze der Kieselsäure bilden die verschiedenen Arten des Glases. Unter Glas im weiteren Sinne versteht man jedes durch Schmelzen erhaltene, durchsichtige amorphe Gemisch. Im engeren Sinn bezeichnet man dagegen mit Glas verschiedene Doppelsilikate, wie z. B. das Natrium-Calciumsilikat, aus dem das gewöhnliche Gebrauchsglas besteht. (Infolge seines Natriumgehaltes färbt gewöhnliches Glas die Flamme gelb. Siehe S. 16.) Ersetzt man das Natrium durch Kalium, dann erhält man das schwerer schmelzbare „Kaliglas", das zur Anfertigung von Verbrennungsröhren gebraucht wird. Das wegen seines großen Lichtbrechungsvermögens zur Herstellung optischer Instrumente gebrauchte „Flintglas" ist ein Kaliumbleisilikat, das durch Zusammenschmelzen von Siliciumdioxyd (Feuerstein oder Flint, daher der Name), Kaliumcarbonat und Bleioxyd erhalten wird.

Das Siliciumcarbid, SiC, führt auch den Namen Carborund. Wegen seiner außerordentlichen Härte, die der des Diamants nur wenig nachsteht, wird es als Schleifmittel verwandt. Man erhält es durch Zusammenschmelzen von Quarzsand und Kokspulver bei einer Temperatur von etwa 3000°. Es bildet grünliche, selbst in Flußsäure unlösliche hexagonale tafelförmige Krystalle.

Das dritte der zur Kohlenstoffgruppe gehörenden Elemente ist das Bor. Es findet sich in der Natur in Form von Borsäure und deren Salzen. Das freie Bor wird erhalten durch Reduktion des Borsäureanhydrids mit Magnesium:

$$B_2O_3 + 3\,Mg = 3\,MgO + 2\,B$$

Bor bildet zwei allotrope Modifikationen: in der amorphen ist es ein grünlich-schwarzes Pulver, das beim Erhitzen an der Luft leicht zu einem Gemenge von Bortrioxyd und Stickstoffbor (siehe bei Magnesium S. 169) verbrennt. Von Salpetersäure und Schwefelsäure wird es zu Borsäure oxydiert, und mit den Halogenen, ja sogar mit Stickstoff, verbindet es sich leicht. Das krystallinische Bor bildet mehr oder weniger gefärbte, zuweilen auch völlig farblose Krystalle, die dem quadratischen System angehören. Ihre Härte erreicht die des Diamants. Krystallisiertes Bor verbrennt nicht, von Säuren wird es nicht verändert.

Die Borsäure, H_3BO_3, strömt in vulkanischen Gegenden in den „Fumarolen" aus der Erde. Sie bildet in reinem Zustande perlmutter-

artig glänzende Krystallschuppen, die sich fettig anfühlen und einen kühlenden, etwas bitteren Geschmack besitzen. Der Flamme erteilt sie eine charakteristische grüne Farbe, was zu ihrem Nachweis benutzt wird. Lösungen von Borsäure werden als schwach desinfizierendes Mittel in der Medizin verwandt. Beim Erhitzen gibt die Borsäure Wasser ab und verwandelt sich dadurch zunächst in die einbasische *Metaborsäure*, HBO_2:

$$H_3BO_3 = HBO_2 + H_2O$$

Bei noch längerem Erhitzen verliert auch die Metaborsäure ihr Wasser und wird dadurch zu *Bortrioxyd* oder Borsäureanhydrid B_2O_3.

$$2\,HBO_2 = B_2O_3 + H_2O$$

Merkwürdigerweise kennt man weder die Salze der dreibasischen noch der einbasischen Borsäure genau. Die mit Sicherheit bekannten Borate leiten sich von einer *Tetraborsäure* $H_2B_4O_7$ ab, die aus der dreibasischen Borsäure durch Austritt von Wasser entsteht.

$$4\,H_3BO_3 = H_2B_4O_7 + 5\,H_2O$$

Das Natriumsalz der Tetraborsäure ist der in der Industrie viel gebrauchte *Borax*. Mit den geringsten Spuren der Verbindungen gewisser Metalle (Mangan, Nickel, Kobalt, Eisen, Chrom) erhitzt bildet er charakteristisch gefärbte Gläser. (Siehe S. 133.) Man macht davon in der analytischen Chemie Gebrauch in der sogenannten „*Perlprobe*“. Ich habe hier in der Öse eines Platindrahts etwas Borax. Ich schmelze ihn in der Bunsenflamme zu einer vollkommen durchsichtigen, glasartigen Perle, die ich nun mit einer Spur einer Kobaltnitratlösung benetze. Jetzt erhitze ich wieder, und sobald die Perle abgekühlt ist, können Sie sehen, daß sie nun tiefblau gefärbt ist. Dies ist eine sehr empfindliche Reaktion auf Kobalt. Mit Nickel erhält man eine graue Perle, mit Eisen eine braune usw.

Gegenüber den Halogenen verhält sich das Bor dreiwertig. Das *Bortrichlorid*, BCl_3, ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit, die schon bei 17° siedet. Das *Bortrifluorid*, BF_3, ist ein stechend riechendes Gas, das in Wasser in hohem Maße löslich ist.

Das Bor verhält sich als Metalloid, da es eine ganze Anzahl ausgesprochener Säuren bildet. Auch ein, allerdings unbeständiger, *Borwasserstoff* ist bekannt.

Mit Stickstoff bildet das Bor eine Verbindung von der Formel BN. *Borstickstoff* ist ein weißes Pulver, das sehr beständig ist, nicht schmelzbar, sich beim Glühen an der Luft nicht verändert und in verdünnten Säuren nicht löslich ist. Erhitzt strahlt es ein grünlichweißes Licht aus.

Das letzte zur Kohlenstoffgruppe gehörige Element ist das *Germanium*, das 1886 von *Clemens Winkler* in Freiberg in Sachsen

entdeckt wurde. Es ist ein außerordentlich seltenes Element, da es bis jetzt nur in einem Mineral, das als dünner Anflug auf Silbererzen vorkommt (Argyrodit), nachgewiesen ist. Argyrodit enthält etwa 6 % Germanium. Spuren finden sich auch mitunter in Zinkblenden verschiedener Herkunft.

Germanium ist ein weißgrauer, metallglänzender, leicht in Oktaedern krystallisierender Körper. Er nimmt, ähnlich wie das Wismut, eine Zwischenstellung zwischen Metallen und Metalloiden ein. Sein Aussehen, hohes spez. Gew. (5,4), Leitfähigkeit für Elektrizität stellen es den Metallen an die Seite, während die Tatsache, daß sein Dioxyd GeO_2 ein Säureanhydrid, ist und daß ein dem Methan und Siliciumwasserstoff analoger Germaniumwasserstoff GeH_4 existiert, es wieder zu den Metalloiden gehörig erscheinen läßt. Gleich dem gewöhnlichen und dem Siliciumchloroform kennt man auch ein sich vom Germaniumwasserstoff durch Ersatz dreier Wasserstoffatome durch Chlor ableitendes Germaniumchloroform, $GeHCl_3$. Den Halogenen gegenüber ist Germanium vierwertig. Das gasförmige Germaniumfluorid GeF_4 bildet mit Fluorwasserstoff die der Kieselfluorwasserstoffsäure analoge Germaniumfluorwasserstoffsäure, H_2GeF_6. Ein Unterschied gegenüber dem Silicium besteht darin, daß das Germanium auch zweiwertig auftreten kann. Man kennt z. B. auch ein Dichlorid, $GeCl_2$.

Element	Symbol	Atomgewicht	Spez. Gewicht	Schmelzpunkt	Siedepunkt
Kohlenstoff	C	12,0	3,5	Unschmelzb.	Äußerst hoch
Silicium	Si	28,4	2,4	Über 3000°	Äußerst hoch
Bor	B	11	2,6	Unschmelzb.	3000°
Germanium	Ge	72,5	5,4	900°	1400°

Element	Hauptwertigkeiten	Anzahl der allotr. Modifik.	Charakter der Oxyde	Verhalten der Wasserstoffverb.
Kohlenstoff	(II) IV	3	Sauer	Sehr beständig u. zahlreich
Silicium	IV	3	Sauer	Wenig beständig
Bor	III	2	Sauer	Sehr wenig beständig
Germanium	(II) IV	—	Sauer	Wenig beständig

Zehnter Vortrag.

Gasgesetze — Avogadrosches Gesetz — Dampfdichte — Molvolumen — Koppsche Zahl — Osmotischer Druck — Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichts — Spektralanalyse — Lichtbrechung — Spektrum — Fraunhofersche Linien — Spektralapparat

Mit der Besprechung der Kohlenstoffgruppe haben wir die Reihe der Metalloide beschlossen Wir konnten ja schon öfters eine deutliche Zwitternatur der besprochenen Elemente, ein mehr oder weniger ausgesprochenes Hinneigen nach den Metallen beobachten, so daß wir uns nun wohlvorbereitet der Besprechung der Metalle widmen konnten Allein bevor wir dies tun, mussen wir uns noch uber einige theoretische Fragen Klarheit verschaffen, ohne deren Kenntnis wir nicht in die Tiefe chemischer Wissenschaft dringen könnten, sondern uns mit der Aufzahlung oberflachlicher Beobachtungen begnugen mußten. Wir wollen daher diesen Vortrag der Besprechung der Gasgesetze, der Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung sowie der Spektralanalyse widmen

Das fur uns wichtigste Gasgesetz sagt aus, daß in gleichen Raumteilen verschiedener Gase bei gleichem Druck und gleicher Temperatur die gleiche Anzahl von Molekulen enthalten ist. Enthalt also z B ein Liter Sauerstoff n Molekule, so enthalt ein Liter Wasserstoff, Chlor, Stickstoff oder sonst irgendein Gas unter gleichen Bedingungen ebenfalls n Molekule Der Beweis fur diese von dem italienischen Physiker Avogadro 1811 aufgefundene Tatsache wurde uns hier zu weit fuhren und ist außerdem rein physikalischer Natur Es ergeben sich aus dem Avogadroschen Gesetz eine Reihe der wichtigsten Folgerungen Zunachst einmal erklart es uns die raumlichen Gesetzmaßigkeiten, nach denen die Verbindung gasförmiger Elemente erfolgt Betrachten wir z B einmal die im Sonnenlicht erfolgende Vereinigung des Chlorknallgases zu Chlorwasserstoffgas (siehe S 57) Da sowohl Wasserstoff als Chlor doppelatomige Molekule bilden (siehe S 33), so wird der Vorgang wiedergegeben durch die Gleichung

$$H_2 + Cl_2 = 2\,HCl$$

Es ist also bei der chemischen Vereinigung das Chlor- und das Wasserstoffmolekul in zwei Halften gespalten worden, denn aus einem Molekul Chlor und einem Molekul Wasserstoff sind zwei Molekule Chlorwasserstoff entstanden Nach der Reaktion ist also die Anzahl der vorhandenen Molekule genau dieselbe wie vorher, denn

$$\underset{\text{1 Molek}}{H_2} + \underset{\text{1 Molek}}{Cl_2} = \underset{\text{2 Molek}}{2\,HCl}$$

Nun nehmen aber gleiche Mengen von Molekülen den gleichen Raum ein. Nehmen wir also an, ein Liter eines Gases enthalte 100 Moleküle, so hätten wir bei unserem Beispiel folgende Rechnung: 1 Liter Wasserstoffgas + 1 Liter Chlorgas = 2 Liter Chlorknallgas. Da im Liter 100 Moleküle enthalten sind, so haben wir 100 Moleküle H_2 + 100 Moleküle Cl_2, d. h. in den 2 Litern Chlorknallgas sind 200 Moleküle enthalten. Nun bringen wir das Gasgemisch zur Explosion. Jetzt werden aus einem Molekül Wasserstoff und einem Molekül Chlor (zusammen also 2 Molekülen) 2 Moleküle Chlorwasserstoffgas. Das heißt: Aus 100 Molekülen Chlor + 100 Molekülen Wasserstoff werden 200 Moleküle Chlorwasserstoff. Da nun aber 100 Moleküle einen Raum von einem Liter einnehmen, sehen wir, daß aus 2 Litern Chlorknallgas 2 Liter Salzsäuregas entstehen. Mit anderen Worten: trotz der Spaltung der Chlor- und Wasserstoffatome in 2 Hälften tritt keine Volumenvergrößerung ein. (Die Sprengwirkung bei der Explosion ruht lediglich daher, daß die bei der Reaktion freiwerdende Wärme eine Ausdehnung des Gases und damit eine Sprengwirkung hervorbringt.) Nun wollen wir einen anderen Versuch anstellen. In einem in Kubikzentimeter eingeteilten Rohre (Fig. 38) befinden sich 100 ccm Knallgas, die durch Quecksilber abgesperrt sind.

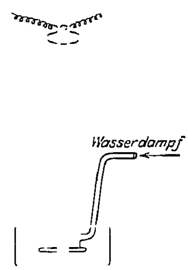


Fig. 38.
Explosion von Knallgas im Eudiometer.

Das Rohr, das nach seinem Erfinder Bunsensches Eudiometer[1]) heißt, ist mit einem weiten Glaszylinder umgeben, durch den wir Wasserdampf leiten. Dadurch erhitzen wir das Eudiometer und das in ihm enthaltene Knallgas auf 100°. Nun bringen wir das Gasgemisch durch den Funken einer Leidener Flasche zur Explosion. Nach der Gleichung

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O$$
$$\text{2 Molek.} + \text{1 Molek.} = \text{2 Molek.}$$

erhalten wir in dem Eudiometer Wasserdampf und stellen fest, daß das Volumen, das er einnimmt, nur $^2/_3$ des Knallgasvolumens beträgt, denn wir finden, daß aus den 100 ccm Knallgas nur $66\,^2/_3$ ccm Wasserdampf geworden sind. Die Erklärung für diese anscheinend merkwürdige Tatsache liefert uns wiederum das Avogadrosche Gesetz. Wir haben im Knallgas 2 Moleküle Wasserstoff und 1 Molekül Sauerstoff, zusammen also 3 Moleküle. Nehmen wir wieder an, daß in einem Liter Gas 100 Moleküle enthalten sind, so hätten wir also in 3 Litern Knallgas 300 Moleküle (und zwar 200 Moleküle Wasserstoff

[1]) εὐδία (eudia) gutes Wetter. Also eigentlich „Luftgütemesser“, d. h. Instrument zur Untersuchung luftförmiger Körper.

und 100 Moleküle Sauerstoff). Diese 300 Moleküle vereinigen sich bei der Explosion zu 200 Molekülen Wasserdampf. 200 Moleküle nehmen aber einen Raum von 2 Litern ein, da 100 Moleküle in einem Liter enthalten sind. Aus 3 Litern Knallgas sind also 2 Liter Wasserdampf geworden, d. h. es hat eine Verminderung des Volumens um $\frac{1}{3}$ des ursprünglichen stattgefunden.

Das Avogadrosche Gesetz bietet uns aber auch die Möglichkeit, das Molekulargewicht einer Verbindung aus dem spez. Gewicht ihres Dampfes zu bestimmen. Es fällt nicht schwer, das einzusehen, sobald wir uns daran erinnern, daß das spezifische Gewicht uns angibt, um wieviel ein gewisses Volumen eines Körpers schwerer oder leichter ist als ein gleich großes Volumen eines anderen Körpers, den wir als Einheit angenommen haben. Das spez. Gew. der Gase wird nun meist auf Wasserstoff (oder Luft) als Einheit bezogen. Hat also z. B. irgendein Gas das spez. Gew. 3 (bezogen auf Wasserstoff), so heißt das: ein bestimmtes Volumen dieses Stoffes wiegt dreimal so viel als ein gleich großes Volumen Wasserstoff. Nun enthalten aber nach dem Avogadroschen Gesetz gleiche Volumina verschiedener Gase unter gleichen Umständen gleich viele Moleküle. Wenn also, trotz der gleichen Anzahl der Moleküle, das eine Volumen ein dreimal so großes Gewicht hat als das andere, so kann das nur daher kommen, daß die Moleküle des einen Gases dreimal so viel wiegen als die des anderen. Mit anderen Worten heißt das: „Die spezifischen Gewichte („Dampfdichten") der Gase verhalten sich wie ihre Molekulargewichte". Wenn wir also sagen: Wasser hat die Dampfdichte 9 (immer bezogen auf Wasserstoff), so folgt daraus direkt: das Molekulargewicht des Wassers ist neunmal so groß wie das des Wasserstoffs. Nun wissen wir aber, daß das Molekulargewicht des Wasserstoffs 2 ist (siehe S. 33). Also muß Wasser das Molekulargewicht 18 haben. Ich darf Sie vielleicht daran erinnern, daß wir schon einmal versucht hatten, die Formel des Wassers festzustellen. Wir zersetzten es mit Hilfe des elektrischen Stroms und konnten die Beobachtung machen, daß wir doppelt so viel Wasserstoff wie Sauerstoff erhielten. Daraus zogen wir die Folgerung, daß im Molekül des Wassers jedenfalls doppelt so viel Wasserstoffatome wie Sauerstoffatome enthalten sein mußten (siehe S. 19), konnten aber nur die allgemeine Formel $H_{2n}O_n$ aufstellen, da alle möglichen speziellen Formeln, wie z. B. H_2O, H_4O_2, $H_{24}O_{12}$ usw., dieser Bedingung genügt hätten. Welche von diesen die richtige ist, können wir nun mittels des Molekulargewichtes, das wir durch die Bestimmung der Dampfdichte ermittelt haben, feststellen. „Wasser hat das Molekulargewicht 18" heißt weiter gar nichts als: „die Summe der Gewichte der in dem Wassermolekül enthaltenen Atome Wasserstoff und Sauerstoff gibt zusammen 18 (siehe S. 13)". Nun wissen wir aber, daß ein Atom

Wasserstoff 1 und ein Atom Sauerstoff 16 wiegt (wie das Atomgewicht bestimmt wird, siehe S. 12), denn die Zahlen 1 und 16 bedeuten ja die Atomgewichte des Wasserstoffs und Sauerstoffs. Da nun im Wassermolekül doppelt so viele Wasserstoff- wie Sauerstoffatome vorhanden sind, die Summe der Atomgewichte aber 18 beträgt, so bleibt als einzig mögliche Formel H_2O ($H_2 = 2$, $O = 16$, gibt als Molekulargewicht des Wassers 18, so daß diese Formel sämtlichen durch das Experiment festgestellten Bedingungen genügt. Sie mögen aus diesem Beispiel ersehen, wie ungeheuer wichtig die Bestimmung der Dampfdichte für die Feststellung und Nachprüfung chemischer Formeln ist.

Die Bestimmung der Dampfdichte kann nach ganz denselben Methoden vorgenommen werden wie die Bestimmung des spezifischen Gewichtes der festen Körper. Man könnte z. B. eine Glaskugel mit Wasserstoff füllen und wiegen. Dann würde man an Stelle des Wasserstoffs den Dampf der zu untersuchenden Substanz, also beispielsweise Joddampf, einleiten und wieder wiegen. Man hätte so direkt die Gewichte gleicher Volumina Wasserstoff und Joddampf, und wenn wir dann das Gewicht des Joddampfs durch das des Wasserstoffs dividieren, erhalten wir direkt die Zahl, die uns angibt, wievielmal schwerer Joddampf ist wie das gleiche Volumen Wasserstoff, d. h. das spez. Gew. oder die Dampfdichte des Joddampfs. Diese Methode kann aber auch dazu dienen, uns auf einfachste Weise direkt das Molekulargewicht eines Gases finden zu lassen. Dazu brauchen wir nur das Volumen unserer Glaskugel so zu wählen, daß es das Molekulargewicht des Wasserstoffs in Grammen, d. h. 2 g Wasserstoff faßt. Fülle ich dann in diese Glaskugel irgendein anderes Gas, so muß nach dem Avogadroschen Gesetz das Gewicht, das ich jetzt finde, wieder das Molekulargewicht dieses Gases sein, denn da gleiche Volumina gleichviel Moleküle enthalten, so müssen in demselben Raum, der beispielsweise 1000 Wasserstoffmoleküle (die zusammen 2 g wiegen) enthält, auch wieder 1000 Jodmoleküle enthalten sein. Die wiegen aber nicht 2 g, sondern 251 g. Also ist das Jodmolekül J_2 251 mal schwerer als das Wasserstoffmolekül H_2, d. h. das Molekulargewicht des Jods ist 251. Nun fragt sich nur noch, wie groß denn das Volumen ist, das die Glaskugel haben müßte, um gerade 2 g Wasserstoff zu fassen, dazu müßte sie 22,4 Liter fassen, und dieses Volumen nennt man das „Molvolumen" der Gase. Denn wie aus dem eben Gesagten erhellt, wiegen 22,4 Liter jedes Gases so viel Gramme als sein Molekulargewicht beträgt. Also wiegen

22,4 L H_2 2 g
22,4 L O_2 32 g ($O = 16$)
22,4 L HCl-Gas 36,5 g ($H = 1$, $Cl = 35,5$)
22,4 L Cl_2 71 g ($Cl = 35,5$) usw.

Wir brauchen uns nur ein für allemal zu merken, daß 22,4 (genau 22,24) Liter das Molvolumen aller Gase ist, um immer sofort berechnen zu können, wieviel ein Liter des betreffenden Gases wiegt Wollten wir das z. B für Kohlendioxyd berechnen, so sagen wir Kohlendioxyd, CO_2, hat das Molekulargewicht 44 ($C = 12$, $O_2 = 32$). Also wiegen 22,4 Liter CO_2 44 g Dann wiegt 1 Liter CO_2 $\frac{44}{22,4}$ oder annahernd 2 g

Wie man das spez Gew der festen Körper dadurch bestimmen kann, daß man das Gewicht des von ihnen verdrangten Wassers feststellt, so kann man die Dampfdichte dadurch erhalten, daß man eine gewogene Menge des Körpers verdampft und dieses Gewicht mit dem Gewicht der durch den Dampf verdrangten Luft vergleicht Auf diesem Prinzip beruht die haufig angewandte Methode zur Bestimmung der Dampfdichte nach Victor Meyer

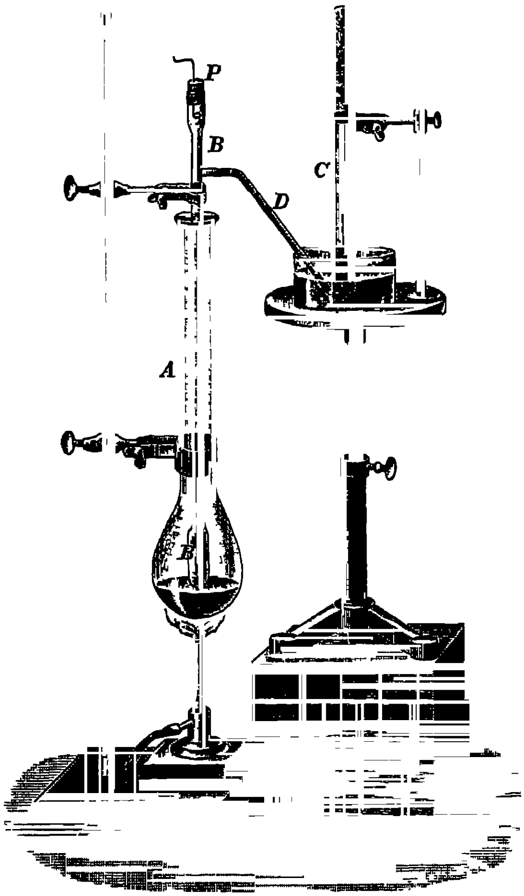


Fig 39
Apparat zur Dampfdichtebestimmung nach Meyer

In einem an einem Ende zu einer Kugel erweiterten Rohr B (Fig 39) liegt auf einem kleinen, in das Rohr hineinragenden Draht P ein Flaschchen, das die abgewogene Menge der zu untersuchenden Substanz enthalt Wenn man den Draht P etwas herauszieht, fallt das Flaschchen in die Kugel B und die Substanz verdampft durch die Warme der in dem außeren Mantel A siedenden Flussigkeit. Der Dampf treibt nun ein gewisses Volumen der in dem Apparat enthaltenen Luft aus, das, da das obere Ende von B geschlossen

ist, durch das Rohr D in das Meßgefaß C entweicht. Nach Beendigung des Versuchs hat man dann in C ein gewisses Volumen verdrangter Luft, dessen Gewicht man naturlich sehr einfach berechnen kann. Das Gewicht des untersuchten Dampfes kennt man, da ja die Substanz vor ihrer Verdampfung gewogen wurde, und naturlich aus x Gramm Substanz auch immer wieder x Gramm Dampf entstehen, dessen Volumen so groß ist wie das der von ihm verdrangten Luft. Nun brauchen wir nur noch das Gewicht des Dampfes durch das Gewicht der von ihm verdrangten Luft zu dividieren, um die Dampfdichte, *bezogen auf Luft als Einheit*, zu erhalten. Um die so ermittelte Dampfdichte auf Wasserstoff zu beziehen, mussen wir noch wissen, wievielmal schwerer Luft ist als Wasserstoff. Luft ist 14,4 mal schwerer als ein gleiches Volumen Wasserstoff, so daß wir die auf Luft bezogene Dampfdichte noch mit 14,4 zu multiplizieren haben, um die auf Wasserstoff bezogene zu erhalten. Um hieraus wieder das Molekulargewicht der untersuchten Verbindung abzuleiten, haben wir uns daran zu erinnern, daß das *Molekul* Wasserstoff aus zwei Atomen besteht (siehe S. 33). Da wir nun dieses *Molekul* H_2 als Einheit fur die Bestimmung des Molekulargewichts annehmen, H_2 aber das Molekulargewicht 2 hat, so mussen wir die auf das *Atom* Wasserstoff (H, *Atom*gewicht 1) bezogene Dampfdichte noch mit 2 multiplizieren, um die auf das *Molekul* H_2 bezogene Dampfdichte zu finden, die nach dem Avogadroschen Gesetz *gleich* ist dem Molekulargewicht. Wir gelangen so zu der einfachen Beziehung

Molekulargewicht = Dampfdichte (bezogen auf H) × 2

oder

Molekulargewicht = Dampfdichte (bezogen auf Luft) × 14,4 × 2.

14,4 × 2 ist 28,8, und diese wichtige Zahl heißt die *Koppsche Zahl*. Sobald wir also die auf Luft bezogene Dampfdichte eines Korpers kennen, brauchen wir sie nur mit der Koppschen Zahl zu multiplizieren, um direkt das Molekulargewicht zu finden.

Zur Bestimmung der Dampfdichte bei niedriger Temperatur verdampfender Korper verwendet man Victor Meyersche Apparate aus Glas. Zur Verwendung bei schwer verdampfenden Substanzen hat man Apparate, bei denen das Rohr aus Ton, ja sogar Quarz besteht. Bei Stoffen, die gar nicht oder nur unter Zersetzung verdampfen, kann man naturlich keine Dampfdichtebestimmung machen, so daß man zur Feststellung ihres Molekulargewichtes gezwungen ist, sich nach anderen Methoden umzusehen.

Ich will diese Methoden nur ganz kurz erwahnen, da ihre genaue Besprechung ziemlich bedeutende physikalische Kenntnisse voraussetzt, und ein ausfuhrliches Eingehen auf rein physikalische Fragen den

Rahmen dieser Vortrage weit uberschreiten wurde Sie erinnern sich daran, daß wir bei der Besprechung der Kieselsaure uber die Diffusion durch halbdurchlassige Membranen sprachen (siehe S. 130). Wenn ich nun z B in einen unten mit einer halbdurchlassigen Membran verschlossenen Glaszylinder (Fig 40) eine verdunnte Zuckerlösung fulle, den Zylinder oben mit einem Stopfen, durch den eine Glasröhre fuhrt, luftdicht verschließe und die ganze Vorrichtung in ein Gefaß mit Wasser bringe, so diffundiert, wie wir wissen, viel schneller Wasser in die Zelle hinein, als Zucker aus ihr heraus Die Erscheinung ist vollkommen analog der bei der Diffusion von Gasen beobachteten (siehe S 18). Auch hier entsteht in der Zelle ein Druck, durch den die Flussigkeit in dem Glasrohr in die Höhe getrieben wird, und es hat sich gezeigt, daß dieser „osmotische Druck" in einem ganz bestimmten Verhaltnis steht zu der Zahl der Molekule[1]) eines fremden Stoffes (also in unserem Beispiel Zucker), die in der Flussigkeit enthalten sind So fand man das Gesetz Losungen, die die gleiche Anzahl von Molekulen enthalten, haben den gleichen osmotischen Druck. Dabei spielt die chemische Natur der Molekule gar keine Rolle, sondern es handelt sich nur um ihre Anzahl Danach laßt sich das Molekulargewicht einer Verbindung leicht berechnen, Denn habe ich z B gefunden, daß 5 g einer Substanz von dem Molekulargewicht 58, in 100 ccm Wasser gelöst, einen osmotischen Druck von einer bestimmten Größe hervorbringen, und ich finde, daß ich, um denselben Druck zu bekommen, von einer anderen Substanz 30 g in 100 ccm Wasser lösen muß, so ist deren Molekulargewicht nur $^5/_{30}$ oder $^1/_6$ so groß als das der ersten, in unserem Fall ware es also etwas größer als 9

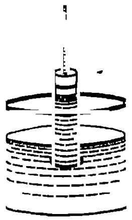


Fig 40 Apparat zur Demonstration des osmotischen Druckes

Ohne mich auf nahere Erlauterungen einzulassen, möchte ich noch erwahnen, daß auch die Erniedrigung des Gefrierpunktes und die Erhöhung des Siedepunktes einer Flussigkeit, die sie zeigt, wenn man andere Stoffe in ihr auflöst, abhangig ist von der Zahl von Molekulen, die sie gelöst enthalt. Es gilt das Gesetz

Lösungen, die die gleiche Anzahl von Molekulen enthalten, zeigen die gleiche Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung Auch hier kommt es nur auf die Zahl, nicht auf die Art der Molekule an, so daß auch die Methoden der Bestimmung der Gefrierpunktser-

[1]) Eine ganze Reihe von Tatsachen laßt vermuten, daß sich Molekule in Losungen analog den Gasmolekulen verhalten, wie aus der gegenseitigen Durchdringung chemisch verschiedener Losungen und dem osmotischen Druck hervorgeht (van 't Hoff)

niedrigung und Siedepunktserhohung vielfach zur Ermittelung des Molekulargewichtes gebraucht werden

Um heute bei den physikalischen Problemen zu bleiben, wollen wir noch die Spektralanalyse besprechen, da auch sie fur den Chemiker von der großten Wichtigkeit ist, und wir bei der Durchnahme der Metalle viel von ihr werden Gebrauch machen mussen

Das Unterscheidungsvermogen unseres Auges ist nicht so fein wie das unseres Ohrs Wahrend z B unser Ohr imstande ist, zwei oder noch mehr zu gleicher Zeit erklingende Tone getrennt zu horen, mangelt unserem Auge die entsprechende Fahigkeit fur Farben vollkommen Wahrend ein Musiker Ihnen jeden einzelnen Ton, aus dem ein beliebiger Akkord besteht, der Reihe nach nennen kann, wird, (wenn wir die Analogie mit den Tonen beibehalten wollen), ein „Farbenakkord", d h eine Mischung mehrerer Farben, immer nur als Mischfarbe empfunden werden So erscheint uns das Sonnenlicht weiß, obwohl es eine Anzahl verschieden gefarbter „Lichter" enthalt, und erst das Prisma, ein dreikantiger Korper aus stark lichtbrechendem Glas, (Fig 41) ermoglicht es, diese verschiedenen Farben zu trennen und dadurch einzeln wahrnehmbar zu machen

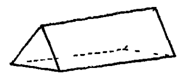


Fig 41
Prisma

Die Zerlegung kommt dadurch zustande, daß jede Farbe durch das Prisma um einen absolut konstanten, aber bei jeder Farbe wieder verschiedenen Betrag abgelenkt (gebrochen) wird Nehmen wir also an, wir ließen einen Strahl roten Lichtes auf das Prisma fallen, so wird er von dem Prisma P (Fig 42) um einen ganz bestimmten, fur dieses Rot immer gleichen Betrag aus seiner Richtung abgelenkt und erzeugt auf einem Schirm S an dem Punkt, an dem er auftrifft, einen roten Fleck

Nun lassen wir durch dieselbe Vorrichtung einen blauen Lichtstrahl gehen Der Betrag, um den Blau abgelenkt wird, ist bedeutend großer als der bei Rot, so daß auf dem Schirm S (Fig 43) der blaue Fleck viel tiefer liegen muß als der rote Wir lassen nun unseren Apparat vollkommen unverandert und schicken einen Lichtstrahl durch, der eine Mischfarbe von Blau und Rot hat, namlich Lila (Ein solches Licht konnen wir z B dadurch erhalten, daß wir eine Kaliumverbindung in der Bunsenflamme verbrennen) Da nun das Prisma den roten Bestandteil dieses Lichtes viel weniger stark ablenkt als den blauen, so erhalten wir auf unserem Schirm S (Fig 44) zwei Flecken, namlich oben einen roten, unten einen blauen

Das, was unser Auge nicht vermochte die Bestandteile einer Mischfarbe zu erkennen hat uns das Prisma moglich gemacht Wir haben den lilafarbigen Lichtstrahl „analysiert" und wissen nun daß

er aus rotem und blauem Licht zusammengesetzt ist. (Fig 44) Wenn wir auf ganz dieselbe Weise einen Strahl weißen Sonnenlichtes analysieren, so finden wir, daß es aus einer ganzen Anzahl verschiedener Farben, die man wohl auch Regenbogenfarben nennt, besteht

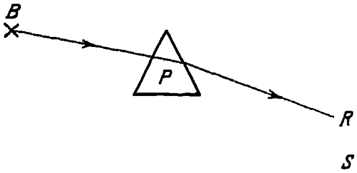


Fig 42
Ablenkung eines **roten** Lichtstrahls.

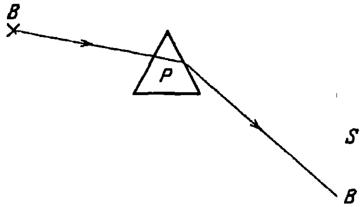


Fig 43
Ablenkung eines **blauen** Lichtstrahls

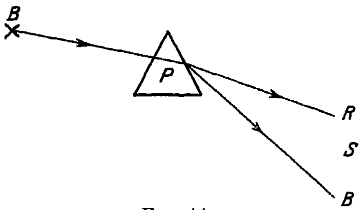


Fig 44
Zerlegung eines **violetten** Lichtstrahls

Zwischen dem roten und dem blauen Fleck, die wir schon bei unserem vorigen Versuch erhalten haben, liegt nun auch noch ein gelber, ein gruner und verschieden stark blaue, aber diese Flecken liegen nicht gesondert nebeneinander, sondern die einzelnen Farben gehen ineinander uber, so daß wir nun auf unserem Schirm das auf der Spektraltafel abgebildete „**Sonnenspektrum**“ erhalten (Fig 45)

Laßt man das Sonnenlicht, bevor es durch das Prisma geht, einen sehr schmalen Spalt durchlaufen, so daß also auch das zu analysierende Lichtbundel außerst schmal wird, dann bemerkt man bei genauem Zusehen, daß doch die einzelnen Spektralfarben in dem Sonnenspektrum nicht ohne Unterbrechung ineinander ubergehen, sondern daß sie durch außerst feine, linienartige dunkle Zwischenraume getrennt sind, die nach ihrem Entdecker **Fraunhofersche Linien** heißen (vergl die dem Buche beigegebene Spektraltafel) Auf die Deutung dieser auffallenden Erscheinung wollen wir gleich zu sprechen kommen Zunachst aber mochte ich

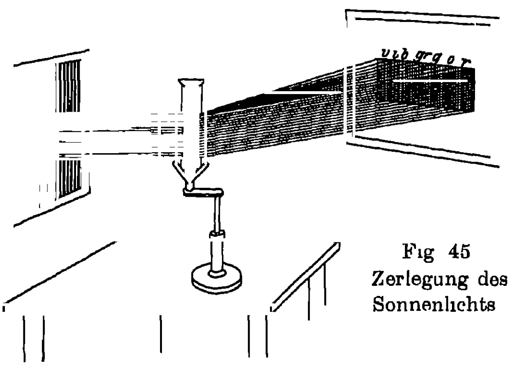


Fig 45 Zerlegung des Sonnenlichts

Ihnen den Apparat beschreiben, mit dem man diese Beobachtungen ausführt. Er heißt der Bunsensche Spektralapparat.

In der Mitte eines kleinen Tischchens (Fig. 46) befindet sich das Prisma. Davor sind 3 Rohre angeordnet, und zwar das Spaltrohr S, das an seinem vorderen Ende den schmalen Spalt trägt, durch den das Licht eintritt, das schwach vergrößernde Fernrohr F, durch das das Spektrum beobachtet wird, und das Skalenrohr M, an dessen Ende eine kleine Skala befestigt ist, deren Bild von der einen Seite des Prismas in das Fernrohr reflektiert wird (Fig. 47), um die Lage einzelner Stellen im Spektrum bestimmen zu können.

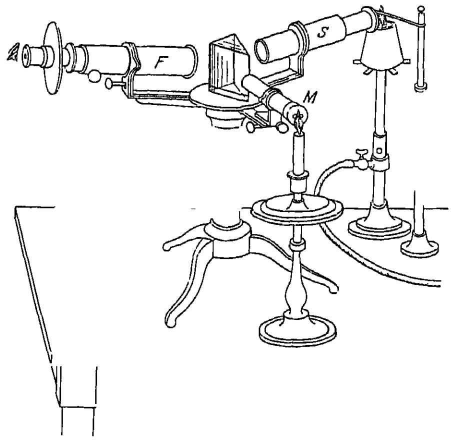


Fig. 46
Spektralapparat nach Bunsen

Stellen wir nun vor das Spaltrohr eine rote Flamme, so wird das rote Lichtbündel durch das Prisma um den für dieses Rot geltenden Betrag aus seiner Richtung abgelenkt, und wir erblicken im Fernrohr an einer ganz bestimmten, für jenes Rot immer gleichen Stelle (da ja die Ablenkung durch das Prisma immer die gleiche ist) ein rotes Bild unseres Spaltes, das aussieht wie eine ganz schmale rote Linie auf tiefschwarzem (dunklen) Grund. Verwenden wir statt des roten unser lila gefärbtes Licht, so erhalten wir wieder an der Stelle für Rot ein rotes Spaltbild (rote Linie) und viel stärker abgelenkt, also weiter rechts und durch einen breiten dunkeln Zwischenraum von der roten Linie getrennt, ein blau gefärbtes Bild des Spaltes (blaue Linie). Ich halte hier etwas Kaliumchlorat an einem Platindraht in die Flamme und Sie können bemerken, wie sie sich sofort intensiv lila färbt. Analysieren wir dieses Licht durch das Spektroskop,

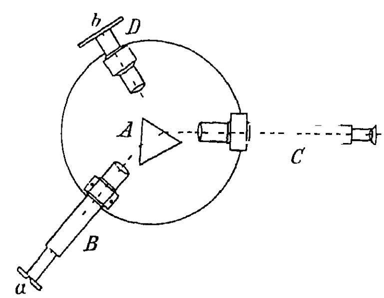


Fig. 47
Gang der Strahlen im Spektralapparat

so erhalten wir tatsächlich ein Spektrum, das aus einer starker und einer schwacher roten und einer blauen Linie besteht. Der Wert dieser Entdeckung liegt nun aber viel weniger in der Farbe dieser Linien als darin, daß sie jedesmal, wo immer wir die Kaliumflamme untersuchen, an genau der gleichen Stelle auftreten (die wir ja mit unserer Skala bestimmen konnen) Sobald wir also irgendwo drei Linien in einem Spektrum finden, die mit der Lage der Kaliumlinien übereinstimmen, können wir mit größter Bestimmtheit versichern „in der Substanz, die in der Flamme verbrennt, muß Kalium enthalten sein“ — mit andern Worten mit Hilfe des Spektralapparates können wir das Vorhandensein vieler Elemente mit absoluter Sicherheit nachweisen — daher der Name Spektralanalyse Eine durch Natrium gelb gefarbte Flamme gibt im Spektroskop untersucht eine einzige hell leuchtende gelbe Linie, die nur von sehr guten Apparaten in zwei dicht nebeneinander liegende Linien aufgelöst wird Man hat nun eine große Anzahl von Spektren untersucht und die Lage ihrer charakteristischen Linien genau bestimmt Die Skala an dem Skalenrohr ist in beliebige, nur gleiche Teile geteilt, und man bestimmt dann für jeden Teilstrich die zugehörige Länge der entsprechenden Lichtwellen. Ein Beispiel wird das klar machen Angenommen, in einem Spektralapparat falle die gelbe Natriumlinie mit dem Teilstrich 10 der Skala zusammen. Aus einer Tabelle, die in den meisten Physikbüchern zu finden ist, ersehe ich, daß die Lichtwellen, die auf der Netzhaut unseres Auges den Eindruck des Natriumgelbs hervorbringen, 589,3 mμ [1]) lang sind Es entspricht also der Teilstrich 10 meiner Skala einer Wellenlänge von 589,3 mμ Dieses Resultat trage ich in ein Koordinatensystem (siehe S 78) ein, bei dem auf der Abszisse die Skalenteile, auf der Ordinate die zugehörigen Wellenlängen in mμ angegeben sind (Fig 48)

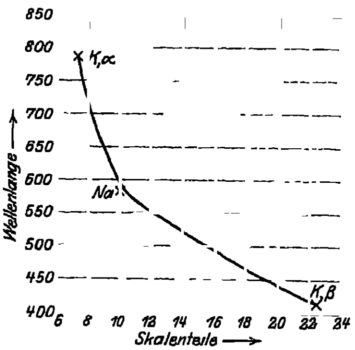


Fig 48
Eichungskurve eines Spektralapparates

Ähnlich finde ich, daß der größeren, helleren der beiden roten Kaliumlinien, die in meinem Apparat zwischen Teilstrich 6 und 8 liegt, eine Wellenlänge von 768,2 mμ entspricht, während die hinter Teil-

1) mμ = „millimy“ der tausendste Teil eines μ = $\frac{1}{1\,000\,000}$ Millimeter, 1 μ (sprich „my“) = $\frac{1}{1000}$ Millimeter. mμ wird fälschlich auch μμ geschrieben

strich 22 liegende blaue Kaliumlinie einer Wellenlänge von 404,5 mμ entspricht. Tragen wir auch diese Resultate in unser Koordinatensystem ein, so haben wir schon 3 Punkte bestimmt, und wenn wir diese durch eine Linie verbinden, so haben wir damit die sogenannte „Eichungskurve" unseres Spektralapparates hergestellt, die uns erlaubt, sofort die zu jedem Teilstrich gehörende Wellenlänge abzulesen. Fanden wir z. B. eine Linie, die uns noch unbekannt ist, und die bei Teilstrich 9, also im roten Teil des Spektrums liegt, wo die Wellen noch verhältnismäßig lang und wenig abgelenkt sind, so zeigt uns unsere Kurve direkt, daß ihr eine Wellenlänge von ungefähr 670 mμ entsprechen muß, und wenn wir in einer Tabelle nachschlagen, so werden wir finden, daß eine zum Spektrum des Lithiums gehörige rote Linie die Wellenlänge 670,8 mμ hat. Wir haben also in der Substanz, die wir analysierten, Lithium gehabt. — Als man die farbigen Linien der Metallspektra beobachtete, erinnerte man sich auch wieder an die schwarzen Fraunhoferschen Linien des Sonnenspektrums und machte sehr bald die merkwürdige Entdeckung, daß viele von ihnen in ihrer Lage genau mit der von bekannten Linien verschiedener Metall- und Gasspektren übereinstimmten. Z. B. liegt die Fraunhofersche Linie D [1]) genau an derselben Stelle wie die gelbe Natriumlinie. Ihre glänzende theoretische Erklärung und experimentelle Bestätigung fand diese Beobachtung durch **Kirchhoff**, der im Jahre 1861 den Nachweis erbrachte, daß diese D-Linie gar nichts anderes ist als eine **Natriumlinie**, herrührend von in der Sonnenatmosphäre vorhandenem Natriumdampf. Daß die Linie im Sonnenspektrum nicht gelb, sondern schwarz aussieht, hat lediglich physikalische Gründe, auf die hier einzugehen uns zu weit führen würde. Auf dieselbe Weise hat man noch das Vorhandensein vieler anderer irdischer Elemente nicht nur auf der Sonne, sondern auch auf den Planeten, Fixsternen, Kometen — kurz, auf allen Weltkörpern nachweisen können, so daß wir so gut wie sicher behaupten können, daß die Materie im ganzen Weltenraum die gleiche ist, daß auch der fernste Nebelfleck, dessen Licht vielleicht tausend Jahre braucht, um die unendliche Entfernung bis zur Erde zu durcheilen und in unser Spektroskop zu gelangen, daß auch er nur Stoff von unserem Stoffe ist. Ja noch mehr: im Sonnenspektrum fand man dicht rechts neben der Natriumlinie noch eine andere feine Linie, deren Lage man mit keinem der bekannten irdischen Elemente in Zusammenhang bringen konnte. Man schloß daraus, daß auf der Sonne ein unbekannter Grundstoff vorhanden sein müsse, den man Helium [2])

---

[1]) Man bezeichnet die hauptsächlichsten Fraunhoferschen Linien, vom Rot beginnend, mit großen lateinischen Buchstaben, während die Linien der Metall- und Gasspektren mit kleinen griechischen Buchstaben bezeichnet werden.

[2]) Von dem griechischen ἥλιος = helios, die Sonne.

nannte. Später wurde, wie wir wissen, das Helium als Bestandteil der Luft auch auf der Erde entdeckt (siehe S. 31), so daß man also mit Hilfe der Spektralanalyse ein Element eher auf der Sonne als auf der Erde gefunden hat. Aber auch viele irdische Elemente wurden durch das Spektroskop gefunden, so die Elemente Cäsium, Indium, Thallium und Rubidium, deren Namen [1]) direkt auf die Farbe ihrer charakteristischen Spektrallinien hinweisen. Sie mögen hieraus die ungeheure Bedeutung ersehen, die die Flammenfärbungen und die Analyse des von ihnen ausstrahlenden Lichts für den Chemiker haben, und verstehen, daß wir uns etwas ausführlicher mit dieser genialen Methode befaßten. Die Empfindlichkeit der Spektralanalyse ist so enorm groß, daß sich mit ihr noch der dreimillionste Teil eines Milligramms Natrium nachweisen läßt.

Elfter Vortrag.

Natrium — Natriumoxyde — Natriumhydroxyd — Natriumchlorid — Lösungskurven — Natriumcarbonat — Natriumsulfat — Natriumnitrat — Kalium — Kohlenoxydkalium — Staßfurter Abraumsalze — Kaliumoxyde — Kaliumhydroxyd — Kaliumchlorid — Chlorsaures Kalium — Überchlorsaures Kalium — Unterchlorigsaure Salze — Bromkalium — Jodkalium — Kaliumcarbonat — Hydrolyse — Kaliumnitrat — Schießpulver — Kaliumsulfide — Kaliumsulfat — Kaliumsilikat — Lithium — Lithiumsalze — Cäsium und Rubidium — Ammonium — Ammoniumchlorid — Ammoniumcarbonat — Ammoniumsulfat — Ammoniumpersulfat — Ammoniumnitrat — Ammoniumsulfid — Ammoniumpolysulfide — Gruppenübersicht.

Wir kommen heute zu der Besprechung der Metalle. Ich darf noch einmal wiederholen, daß wir Metalle definieren können als Elemente, die elektropositiv, basenbildend sind, die im allgemeinen Wärme und Elektrizität gut leiten, einen mehr oder weniger starken „Metallglanz" und meist ein relativ hohes spezifisches Gewicht besitzen. Wie sich aus der Dampfdichte der Metalle ergibt, besteht ihr Molekül meist nur aus einem Atom, ihr Atomgewicht ist also identisch mit ihrem Molekulargewicht, während wir bei den Metalloiden häufig doppelatomige, ja selbst vieratomige Moleküle (bei Phosphor und Arsen siehe S. 96 u. 101) kennen lernten.

In der ersten Gruppe der Metalle, mit der wir uns zu beschäftigen haben, werden wir die elektropositiven, basenbildenden Eigenschaften gleich in großer Stärke auftreten sehen. Heißt doch die Gruppe, die die Elemente Natrium, Kalium, Lithium, Cäsium, Rubidium und das

[1]) Caesius = dunkelblau, Indium = indigoblau, Thallium von θάλλος (thallos) der grüne Zweig, Rubidium = dunkelrot.

Radikal Ammonium (siehe S. 165) umfaßt, geradezu die Gruppe der „Alkalimetalle", da man die basischen Eigenschaften der Hydroxylverbindungen des Natriums und Kaliums schon lange kannte. Da sich gerade bei Kaliumverbindungen die laugenhaften Eigenschaften deutlich beobachten ließen, brachte man unwillkürlich den Begriff „basisch" in Zusammenhang mit „zum Kalium gehörig", und so bildete sich für „basisch" auch die Bezeichnung „alkalisch".

Natrium, das wir zunächst besprechen wollen, ist ein ungeheuer verbreitetes Element. In freiem Zustande kommt es nicht vor, dagegen bildet seine Chlorverbindung, das Chlornatrium, einen wesentlichen Bestandteil des Meerwassers und kommt außerdem als Steinsalz in mächtigen Lagern vor, andere Natriumverbindungen sind in verschiedenen Gesteinen (Feldspat, Kryolith) enthalten. Durch die Verwitterung der Steine gelangen die Natriumsalze in den Ackerboden und von da in den pflanzlichen und tierischen Organismus. Ferner kommt Natrium in Form seines Nitrates in Chile in großen Lagern vor (Chilesalpeter).

Natriummetall wurde zuerst von Davy im Jahre 1807 durch Elektrolyse des Natriumhydroxyds erhalten. Man kann es auch durch Reduktion von Natriumcarbonat, Natriumhydroxyd oder Natriumsuperoxyd mit Kohle darstellen, z. B.

$$Na_2CO_3 + 2\,C = 2\,Na + 3\,CO$$

Es ist ein silberglänzendes Metall, so weich, daß es sich leicht mit dem Messer schneiden läßt, und von auffallend geringem spezifischen Gewicht (0,97). Es schwimmt auf Wasser und spaltet es, infolge seiner großen Affinität zum Sauerstoff, in seine Bestandteile. Ich werfe ein Stückchen metallisches Natrium auf Wasser. Es fährt zischend auf der Oberfläche umher, wobei folgende Reaktion vor sich geht:

$$2\,Na + 2\,H_2O = 2\,NaOH + H_2$$

Das entstehende Natriumhydroxyd löst sich im Wasser zu Natronlauge auf. Die bei der Reaktion entstehende Reaktionswärme ist so beträchtlich, daß durch sie der frei werdende Wasserstoff entzündet werden kann, sobald wir nur die Bewegung des Natriumkügelchens auf der Wasseroberfläche so weit hemmen, daß die Wärme nicht zu rasch an die Umgebung abgegeben wird. Dies können wir dadurch erreichen, daß wir das Metall auf ein Stückchen Löschpapier legen, wodurch es gezwungen wird, ruhig auf der Wasseroberfläche liegen zu bleiben. Nach kurzer Zeit entzündet sich dann der aus dem Wasser frei werdende Wasserstoff und brennt mit durch verdampfendes Natrium stark gelb gefärbter Flamme. Da das metallische Natrium eine so große Affinität zum Sauerstoff besitzt, überzieht es sich auch beim Liegen an der Luft sofort mit einer graublauen Schicht von Oxyd

weshalb man es unter einer sauerstofffreien Flussigkeit, z B Petroleum, aufbewahren muß. Es schmilzt schon bei 97⁰ Bei 740⁰ verwandelt es sich in einen farblosen Dampf Es kann auch krystallisiert in gut ausgebildeten Oktaedern erhalten werden

Von den Verbindungen des Natriums betrachten wir zunachst genauer die mit Sauerstoff und die mit der Hydroxylgruppe. Man kennt zwei Oxyde des Natriums, ein Natriumoxyd, Na_2O, und ein Natriumsuperoxyd, Na_2O_2 Das Oxyd ist sehr unbestandig, wahrend das Superoxyd ein bestandiges, gelbes Pulver bildet, das man erhalt, wenn man metallisches Natrium in einem Strome absolut trockener Luft oder Sauerstoff erhitzt Es wirkt energisch oxydierend

Von ungleich größerer Wichtigkeit als die Oxyde ist das Hydroxyd des Natriums, NaOH, das auch Ätznatron, kaustisches Natron oder Natronhydrat genannt wird Daß es erhalten werden kann durch Eintragen von metallischem Natrium in Wasser, haben wir vorhin bereits gesehen. Fabrikmaßig gewinnt man es durch wechselseitige Umsetzung zwischen Calciumhydroxyd und Natriumcarbonat, wobei Natriumhydroxyd und Calciumcarbonat entsteht

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = 2\,NaOH + CaCO_3$$

Natriumhydroxyd ist ein fester weißer Korper, dessen spez Gew etwas größer als 2 ist An der Luft zieht es allmahlich Feuchtigkeit an und zersetzt sich infolge des Kohlensaureanhydridgehaltes der Luft in Natriumcarbonat und Wasser (siehe auch S 128)

$$2\,NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O$$

In Wasser löst sich es unter heftiger Warmeentwicklung zu einer außerst stark alkalischen, sich glitschig anfuhlenden, dickflussigen Flussigkeit, der Natronlauge In der Natronlauge ist das Natriumhydroxyd in hohem Grad in die Ionen Na und OH′ dissoziiert, wodurch sich die stark alkalischen Eigenschaften der Flussigkeit erklaren Der Dissoziationsgrad (siehe S 45) des Natriumhydroxyds fur eine Lösung, die in einem Liter Wasser das Molekulargewicht des Natriumhydroxyds in Grammen (40 g) gelöst enthalt (sogenannte molare Losung), ist 73 %

Daß sich Natronlauge glitschig anfuhlt, kommt daher, daß sie, wie viele stark alkalische Substanzen, Haut in geringem Maß auflöst Derselbe Grund, namlich ihr Losungsvermogen fur Fette, erklart uns auch ihre reinigenden Eigenschaften, weshalb sie vorwiegend in der Seifenindustrie verwandt wird

Das wichtigste Salz bildet das Natrium mit der Chlorwasserstoffsaure Es ist das Chlornatrium, das „Salz“ par excellence Da es zu 3½ % im Meerwasser, außerdem in machtigen Lagern als Steinsalz und in allen tierischen und pflanzlichen Organismen vorkommt,

gehört es zu den verbreitetsten Körpern. Es krystallisiert in Würfeln vom spez. Gew. 2,1, die einen Geschmack besitzen, den man nicht anders als ‚salzartig‘ nennen kann. In Wasser löst es sich zu etwa 3,5 %, wobei merkwürdig ist, daß das Lösungsverhältnis fast genau das gleiche bleibt, einerlei ob das Wasser eine hohe oder niedere Temperatur hat. (Im allgemeinen nimmt das Lösungsverhältnis mit steigender Temperatur zu.) Tragen wir in ein Koordinatensystem (siehe S. 78) die Temperaturen als Abszissen und die entsprechenden Prozente des gelösten Salzes als Ordinaten ein, so erhalten wir eine „Lösungskurve“, die beim Kochsalz fast wagrecht verläuft, (Fig. 49) da das Löslichkeitsverhältnis von 0—100° nur um nicht ganz 5 % zunimmt.

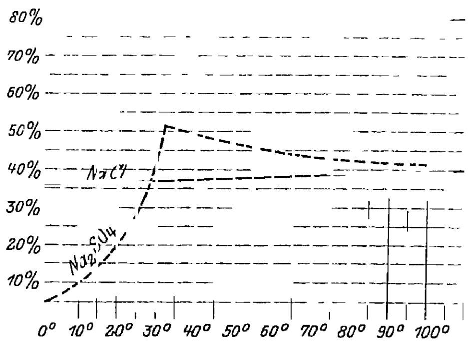


Fig. 49.
Lösungskurven für Natriumchlorid und Natriumsulfat.

Wenn man Kochsalzkrystalle erhitzt, so bemerkt man ein eigentümliches knisterndes Geräusch. Dieses sogenannte Dekrepitieren kommt daher, daß die Kochsalzkrystalle geringe Mengen von Wasser mechanisch eingeschlossen enthalten, das sich beim Erhitzen ausdehnt, verdampft und die Krystalle zersprengt. Salz schmilzt bei 775° und ist bei starker Rotglut flüchtig.

Man gewinnt das Kochsalz auf verschiedene Arten: bergmännisch als Steinsalz. (Salzbergwerke in Staßfurt, Reichenhall[1]), Wieliczka in Galizien.) Eine merkwürdige Varietät des normalen weißen Steinsalzes ist das blaue Steinsalz, das sich in Wasser unter Wasserstoffentwicklung zu einer Spuren von Natronlauge enthaltenden Flüssigkeit löst. Man erklärte sich deshalb dieses Verhalten durch die Annahme, die blaue Farbe rühre von kleinsten Teilchen metallischen Natriums her. Diese Theorie scheint nun mittels des Ultramikroskops ihre Bestätigung gefunden zu haben. — Viel Salz gewinnt man auch aus dem Meerwasser und den salzhaltigen Quellen (Solen). In warmen Ländern leitet man das Meerwasser in flache Bassins (Salzgärten), in denen das Wasser unter dem Einfluß der Sonnenwärme verdunstet und das Salz auskrystallisiert. In kalten Gegenden läßt man das Meerwasser

[1]) Das Vorkommen der Silbe hall in Ortsnamen weist immer auf das Vorhandensein von Salz in den betreffenden Gegenden hin, da sie ihre Wurzel im griechischen ἅλς (hals) = Salz hat. Vergl. auch Halogene!

gefrieren Es bildet sich dadurch nur reines Eis, da Wasser, das Salz enthalt, einen niedriger liegenden Gefrierpunkt hat (siehe S 142), und es bleibt eine wesentlich konzentriertere Salzlösung zuruck, die dann eingedampft wird Aus den Solen erhalt man das Salz durch langsames Verdunsten des Wassers, das man uber haushohe Reisigwande (Gradierwerke) heruntertropfen laßt (Fig 50). Die konzentrierte Salzlösung wird eingedampft.

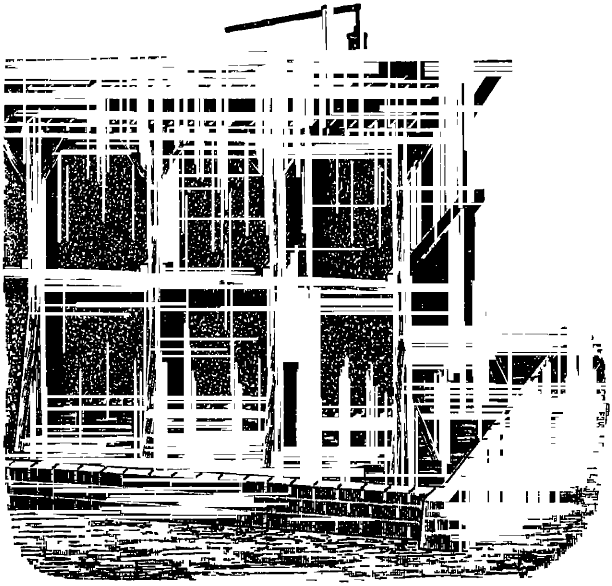


Fig 50
Gradierwerk

Kochsalz wird in enormen Mengen in der chemischen Industrie zur Herstellung von Salzsaure und Natriumcarbonat gebraucht Von der größten Wichtigkeit ist es ferner für den tierischen Organismus, und um Ihnen zu zeigen, wie außerordentlich zahlreich die Wirkungsgebiete chemischer Vorgange sind, und wie eng scheinbar ganzlich fremde Erscheinungen mit chemischen Reaktionen und Gesetzen zusammenhangen, will ich Ihnen etwas ausfuhrlicher von der Rolle erzahlen, die das Kochsalz im menschlichen Körper spielt Die wichtigsten Regulierungsorgane fur den Kochsalzgehalt des Korpers sind die Schweißdrusen und die Nieren Mit dem Schweiß und dem Harn werden taglich große Mengen des mit der gewohnlichen Nahrung eingenommenen Kochsalzes wieder ausgeschieden und dadurch der Salzgehalt der Korpersafte, speziell der des Blutes, auf einer konstanten Höhe gehalten, die so groß ist, daß der osmotische Druck des Blutes

ungefähr 5 Atmosphären beträgt. Dies entspricht einem Salzgehalt von etwa 6,5 g im Liter. Daher übt eine Kochsalzlösung, die 0,65 % Kochsalz, d. h. im Liter 6,5 g, enthält, keinerlei Einwirkung auf die Gewebe des Körpers aus, denn der osmotische Druck, mit dem das Blut von innen gegen die Gefäßwände und damit auch gegen die sie umhüllenden Gewebe drückt, ist gleich dem von der Kochsalzlösung von außen her — in der entgegengesetzten Richtung — ausgeübten, so daß sich also beide Einwirkungen gegenseitig aufheben, und die Gewebe vollkommen unverändert bleiben. Aus diesem Grund findet eine 0,6 proz. Salzlösung in der Medizin als „physiologische Kochsalzlösung" ausgedehnte Anwendung. Wenn es nun vorkommt, daß infolge krankhafter Veränderung der Nieren ihre salzausscheidende Tätigkeit versagt, dann erhöht sich der Kochsalzgehalt der Körpersäfte natürlich über das normale Maß („Kochsalzretention"). Die Folge davon ist, daß auch der osmotische Blutdruck wächst, und dadurch werden wieder die feinsten nervösen Regulierapparate des Körpers in Tätigkeit gesetzt, die dann die einzelnen Körperzellen veranlassen, von überallher Wasser aufzunehmen, um durch Verdünnung der Körpersäfte auf normalen Salzgehalt den osmotischen Druck herabzusetzen. Es stellt sich also das Bild einer plötzlichen Wassersnot und plötzlicher Flüssigkeitsanhäufungen ein, das als Symptom bei gewissen Nierenkrankheiten schon lange bekannt ist, und erst seit man weiß, daß die Ursache des Übels darin zu suchen ist, daß die Unfähigkeit der Nieren, Salz auszuscheiden, diesen Stoff in anormalen Mengen im Körper anhäuft, hat man gelernt, diese Symptome wirksam zu bekämpfen. Da die Nieren das Salz nicht ausscheiden, führt man einfach dem Körper überhaupt kein Salz mehr zu („salzarme Diät"). Hier haben Sie ein schönes Beispiel dafür, wie selbst anscheinend weit von der Chemie abliegende komplizierte Vorgänge ihre letzten Ursachen wieder in physikalisch-chemischen Erscheinungen haben, und welch ungeheuer tiefen Einfluß sie auf unser ganzes Leben haben.

Von den übrigen Salzen des Natriums ist das *Natriumcarbonat*, die Soda, von der größten Bedeutung. Reines Natriumcarbonat bildet große farblose Krystalle, die beinahe 63 % chemisch gebundenes Wasser, sogenanntes Krystallwasser, enthalten. An der Luft werden die Krystalle rasch undurchsichtig und zerfallen zu einem weißen Pulver, indem sie einen Teil ihres Krystallwassers verlieren (Verwitterung). Krystallisiertes Natriumcarbonat ist in heißem Wasser in viel höherem Maß löslich als in kaltem. 100 Teile kaltes lösen 20, 100 Teile warmes dagegen 420 Teile. Wenn man einen Sodakrystall erhitzt, schmilzt er schon bei sehr niedriger Temperatur in seinem Krystallwasser und verwandelt sich schließlich, wenn alles Krystall-

wasser verdampft ist, in wasserfreie Soda Eine derartige, durch Erhitzen vom Krystallwasser befreite Soda heißt kalzinierte Soda

Da Soda in den chemischen Industrien in weitgehendstem Maß gebraucht wird, hat man sich sehr um die Auffindung lohnender Herstellungsverfahren bemuht Das alteste, jetzt noch in England betriebene, heißt nach seinem Erfinder das Leblanc-Verfahren. Es beruht darauf, daß man Natriumsulfat (das man als Nebenprodukt bei der Bereitung der Salzsaure aus Chlornatrium und Schwefelsaure gewinnt) bei gleichzeitiger Anwesenheit von Calciumcarbonat zu Natriumsulfid reduziert, worauf sich dann das Natriumsulfid mit dem Calciumcarbonat zu Natriumcarbonat und Calciumsulfid umsetzt

$$Na_2SO_4 + 4\,C = Na_2S + 4\,CO$$
$$Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS$$

Ein modernes Verfahren ist das Ammoniaksodaverfahren, das auf der bei erhöhtem Druck vor sich gehenden Umsetzung zwischen Kochsalz und Ammoniumdicarbonat beruht Man erhalt dann nach der Reaktionsgleichung

$$NaCl + (NH_4)\,HCO_3 = NaHCO_3 + NH_4Cl$$

Natriumdicarbonat, das bei der Kalzination unter Abgabe von Wasser und Kohlendioxyd in gewöhnliches Natriumcarbonat ubergeht

$$2\,NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

Praktisch ausgefuhrt wurde dies Verfahren in den 60 er Jahren vorigen Jahrhunderts von Solvay, wonach es auch Solvay-Verfahren heißt

Das saure Natriumcarbonat, $NaHCO_3$, gewöhnlich „doppeltkohlensaures Natron" genannt, wird zur Herstellung von Brausepulvern gebraucht Eine Doppelverbindung von gewöhnlichem und Dicarbonat von der Formel $Na_2CO_3 + HNaCO_3 + 2\,H_2O$ ist die naturliche Soda, die in den agyptischen und amerikanischen Natronseen unter den Namen „Trona" (entstanden aus ‚Natron') und „Urao" vorkommt

Von den Salzen, die das Natrium mit den Sauren des Schwefels bildet, ist wichtig das Sulfat, Na_2SO_4, nach seinem Entdecker auch Glaubersalz genannt Es ist ein Bestandteil vieler Mineralquellen (Karlsbad) und wird in der Medizin als Abfuhrmittel gebraucht, zu welchem Zweck es schon Glauber um die Mitte des 17 Jahrhunderts unter dem Namen „sal mirabile" empfahl Das Natriumsulfat krystallisiert in farblosen, dem monoklinen System angehörenden Prismen mit 10 Molekulen (56 %) Krystallwasser In Wasser ist es leicht löslich, jedoch zeigt seine Losungskurve bei 33° einen Knick (siehe Fig 49). In warmerem Wasser nimmt also die Loslichkeit wieder ab

Das Natriumnitrat, $NaNO_3$, kommt in Chile in großen Lagern vor (Chilesalpeter)

Fast alle Natriumsalze sind in Wasser leicht löslich Eines der wenigen schwer löslichen ist das Pyroantimoniat, $Na_2H_2Sb_2O_7$, weshalb man mit Hilfe dieser Verbindung Natrium qualitativ nachweist (siehe S 108)

Das Spektrum des Natriums ist charakterisiert durch eine hellleuchtende gelbe Linie, die der Fraunhoferschen Linie D des Sonnenspektrums entspricht (siehe S 147) Die durch Natriumverbindungen gelb gefärbte Flamme ist also praktisch einfarbig (monochromatisch), denn nur sehr stark brechende Prismen können die Natriumlinie in zwei dicht nebeneinander liegende Linien auflösen

Das zweite Alkalimetall, das Kalium, weist große Ähnlichkeit mit dem Natrium auf Gleich ihm ist es ein weißes außerordentlich weiches und leichtes Metall Sein spez Gewicht ist nur 0,86, so daß es ebenfalls auf Wasser schwimmt Dabei findet ganz dieselbe Reaktion wie bei dem Natrium statt

$$2\,K + 2\,H_2O = 2\,KOH + H_2$$

Die hierbei freiwerdende Wärme reicht aus, um den entwickelten Wasserstoff zu entzünden, dessen Flamme durch verdampfendes Kalium schon violett gefärbt wird Kaliummetall besitzt ebenfalls eine große Affinität zum Sauerstoff und überzieht sich an der Luft sofort mit einer Oxydschicht, weshalb es in einer sauerstofffreien Flüssigkeit aufbewahrt werden muß Diese große Verwandtschaft zum Sauerstoff macht es aber auch sehr geeignet als energisches Reduktionsmittel So reduziert es viele beständige Oxyde, wie z B Siliciumdioxyd Bortrioxyd usw Bei 62° schmilzt es und verwandelt sich bei 670° in einen grün gefärbten Dampf

Die Darstellung des metallischen Kaliums (zuerst von Davy durch Elektrolyse von Kaliumhydroxyd erhalten) geschieht durch Reduktion von Kaliumcarbonat mit Kohle

$$K_2CO_3 + 2\,C = 2\,K + 3\,CO$$

Dieses Verfahren hat nur den Übelstand, daß sich leicht eine sehr explosive Verbindung von der Zusammensetzung $K_6(CO)_6$ (Kohlenoxydkalium) bildet was diese Herstellungsweise gefährlich macht Deshalb gewinnt man es jetzt häufig durch Elektrolyse geschmolzener Kaliumverbindungen wie Kaliumhydroxyd oder Kaliumchlorid

Kalium kommt selbstverständlich nicht in freiem Zustande in der Natur vor, dagegen bildet es in Form seiner Verbindungen einen Bestandteil vieler Gesteine (Kalifeldspat und Kaliglimmer eine Doppelverbindung von Kalium- und Aluminiumsilikat) Aus dem Ackerboden gelangen die Kaliumsalze in die Pflanzen, für deren Gedeihen ihre An-

wesenheit von größter Wichtigkeit ist. Beim Verbrennen der Pflanzen bleiben sie in der Asche, hauptsächlich als Carbonat, zurück. Deshalb war Pflanzenasche lange Zeit die alleinige Quelle zur Gewinnung von Kaliumverbindungen, und der Name „Pottasche" für Kaliumcarbonat erinnert noch an diese Art seiner Herstellung. Das meiste Kalium gewinnt man nun aber bergmännisch aus den Staßfurter Kalibergwerken. Die norddeutschen Steinsalzlager sind nämlich mit einer mehrere Meter starken Schicht verschiedener Kaliumsalze überdeckt, und diese Lager sind so mächtig, daß aus ihnen auf lange Zeit hinaus der Bedarf bestritten werden kann. Das wichtigste Staßfurter Salz ist der Carnallit, ein Doppelsalz von Chlormagnesium und Chlorkalium mit 6 Molekülen Krystallwasser $MgCl_2 \cdot KCl + 6\,aq$[1]). Kainit, ist ebenfalls ein Doppelsalz von Chlorkalium und schwefelsaurem Magnesium. Diese und ähnliche Salze werden zusammengefaßt unter dem Namen „Staßfurter Abraumsalze", den Namen haben sie deshalb, weil sie erst abgeräumt werden müssen, ehe man an das Steinsalz gelangen kann.

Die Verbindungen des Kaliums mit Sauerstoff sind den Oxydationsstufen des Natriums analog. Kaliumoxyd erhält man durch Erhitzen von metallischem Kalium mit Kaliumsalpeter:

$$2\,KNO_3 + 10\,K = 6\,K_2O + N_2$$

Es ist eine unbeständige weiße Verbindung, die energisch Luftsauerstoff absorbiert und sich dadurch in Kaliumperoxyd, KO_2, verwandelt. Kaliumperoxyd ist ein orangegelbes Pulver.

Das Hydroxyd des Kaliums, KOH, kann ebenso wie Natriumhydroxyd durch Zersetzung des Carbonates mit Calciumhydroxyd erhalten werden.

$$K_2CO_3 + Ca(OH)_2 = 2\,KOH + CaCO_3$$

Oder man kann auch in eine Lösung von Kaliumsulfat Bariumhydroxyd eintragen, worauf unlösliches Bariumsulfat ausfällt und Kaliumhydroxyd in der Lösung erhalten wird.

$$K_2SO_4 + Ba(OH)_2 = BaSO_4 + 2\,KOH$$

Kaliumhydroxyd, ein weißer spröder Körper, zieht aus der Luft Wasser und Kohlendioxyd an, weshalb es stets in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden muß. In Wasser löst es sich unter starker Erwärmung zu Kalilauge, einer sehr ätzenden alkalischen Flüssigkeit. Kalilauge greift Glas in ziemlich erheblichem Maß an, was man in der quantitativen analytischen Chemie wohl berücksichtigen muß, wenn man keine Fehlresultate erhalten will. Wenn man Kalilauge in Flaschen

[1]) Krystallwasser wird häufig nicht durch H_2O, sondern durch „aq" (vom lat. „aqua") abgekürzt.

mit eingeschliffenem Glasstopfen aufbewahrt, dann wird sehr bald der Stopfen fest mit der Innenseite des Flaschenhalses zusammengekittet. Man verwendet deshalb Gummistopfen, um diesen Übelstand zu vermeiden. Kaliumhydroxyd wird in der Seifen- und Farbenindustrie in großen Mengen gebraucht.

Von den Salzen des Kaliums mit den Halogenen sind wichtig das Chlor-, Brom- und Jodkalium sowie das Salz des Kaliums mit der Chlorsäure. Chlorkalium kommt in den Abraumsalzen als „Sylvin" natürlich vor. Künstlich gewinnt man es aus dem Carnallit, indem man ihn einfach in Wasser löst, worauf beim Erkalten seine beiden Bestandteile — Chlorkalium und Chlormagnesium — getrennt auskrystallisieren.

$$KCl \cdot MgCl_2 = KCl + MgCl_2$$

Chlorkalium krystallisiert in Würfeln, deren spez. Gew. 2 ist. Es schmilzt bei 765°. Noch stärker erhitzt verflüchtigt es sich.

Chlorsaures Kalium oder Kaliumchlorat, $KClO_3$, wird als Material zur Gewinnung von Sauerstoff gebraucht, da es diesen beim Erhitzen leicht abgibt. Aus demselben Grunde verwendet man es als starkes Oxydationsmittel. Als wir in unserem ersten Vortrag Sauerstoff darstellten (siehe S. 7), erhielten wir ihn durch Erhitzen von Kaliumchlorat.

$$2\,KClO_3 = 2\,KCl + 3\,O_2$$

Ich will hier den einfachen Versuch wiederholen. Wir erhitzen in einer Retorte etwas Kaliumchlorat und beobachten eine lebhafte Sauerstoffentwicklung. Nach einiger Zeit läßt aber die Gasentwicklung nach, und erst nach längerem Erhitzen beginnt sie von neuem. Diese merkwürdige Erscheinung kommt daher, daß die Reaktion $2\,KClO_3 = 2\,KCl + 3\,O_2$ in zwei Stadien verläuft. Zunächst wird nämlich nur ein Teil des Sauerstoffs abgegeben, und es bildet sich Kaliumperchlorat $KClO_4$.

$$2\,KClO_3 = KClO_4 + KCl + O_2$$

Da in dem nun entstandenen Perchlorat der Sauerstoff viel fester gebunden ist als im Chlorat, bedarf es erst einer weiteren Erhitzung, um die Reaktion

$$KClO_4 = KCl + 2\,O_2$$

einzuleiten.

Die oxydierenden und explosiven Eigenschaften der Chlorate haben wir bereits bei der Besprechung der Chlorsäure erwähnt (siehe S. 63).

Kaliumperchlorat $KClO_4$, ist in Wasser nur sehr wenig löslich. Man benutzt deshalb Perchlorsäure, um Kalium als Perchlorat aus seinen Lösungen auszufällen.

Kaliumhypochlorit, KClO, nur in wasseriger Lösung bekannt, dient, ebenso wie Natriumhypochlorit, NaClO, als Bleichflussigkeit (Eau de Javelle, Eau de Labarraque).

Bromkalium, KBr, in der Medizin als Beruhigungs- und Schlafmittel, in der Photographie als Verzögerer beim Entwickeln sowie zur Fabrikation der Trockenplatten verwandt, kann man erhalten durch Neutralisation von Kalilauge mit Bromwasserstoffsaure. Technisch gewinnt man es durch Zersetzung von Bromeisen mit Kaliumcarbonat. Es krystallisiert in Würfeln, die in Wasser leicht löslich sind.

Jodkalium, KJ, ebenfalls medizinisch verwendet, zeichnet sich aus durch das hohe spez. Gew. (3,05), das seine würfelförmigen Krystalle besitzen. In Wasser ist es in hohem Maße löslich. Bei Zimmertemperatur werden etwa 130 % Jodkalium gelöst. Die Lösung farbt sich ebenso wie die feste Substanz unter dem Einfluß des Lichtes allmahlich gelb. Durch heftige Oxydationsmittel wie Chlor, Ozon usw. wird Jod frei gemacht (siehe S. 16). Über das Salz des Kaliums mit der Blausaure, das Cyankali, siehe bei Cyan S. 128.

Das **Kaliumcarbonat**, die Pottasche, wird in großen Quantitaten von verschiedenen Industrien, z. B. in der Glasfabrikation, gebraucht. Man kann es nach dem Leblancschen Sodaprozeß (siehe S. 154) erhalten, wenn man an Stelle des Natriumsulfates Kaliumsulfat anwendet.

Ein sehr wertvolles Material zur Gewinnung von Kaliumcarbonat ist die „Schlempe" der Zuckerfabriken. Schlempe sind in Garung ubergegangene, ausgequetschte und zu Brei gestampfte Zuckerrüben (Melasse), die noch alle Kaliumverbindungen, die sie aus dem Ackerboden aufgenommen haben, enthalten. Die Darstellung der Pottasche aus Holzasche wird wohl nur noch selten vorgenommen. Wenn man Holzasche mit heißem Wasser auslaugt, erhalt man eine alkalische Lösung, aus der unreine Pottasche auskrystallisiert. Man kalziniert (siehe S. 154) sie dann, und da dieses Kalzinieren in Topfen vor sich ging, nannte man das so gewonnene Kaliumcarbonat „Pottasche". Kohlensaures Kalium ist ein weißer, in Wasser leicht löslicher Körper. Er zieht begierig Feuchtigkeit aus der Luft an und muß deshalb in gut verschlossenen Gefaßen aufbewahrt werden. Die Lösung in Wasser reagiert stark alkalisch. Es mag zunachst befremdlich erscheinen, daß ein neutrales Salz nicht neutral oder, da es kohlen**saures** Kali heißt, wenigstens sauer reagiert. Diese Überlegung ist naturlich ganzlich falsch, denn der Name beweist ja gar nichts. Um zu verstehen, warum eine Losung von Pottasche alkalisch reagiert, müssen wir uns ins Gedachtnis zuruckrufen, daß sie ein Salz ist, gebildet aus Kalilauge und Kohlensaure. Ich darf Sie weiter daran erinnern, daß Kalilauge eine sehr starke Base, Kohlensaure dagegen eine sehr schwache Saure ist. Das heißt mit anderen Worten: Kalilauge ist

in sehr hohem Maße in K˙ und OH′ dissoziiert, während Kohlensäure nur in sehr geringem Grad in 2 H˙ + CO_3'' gespalten ist. Lösen wir kohlensaures Kalium in Wasser, dann entstehen durch die Einwirkung des Wassers geringe Mengen Kalilauge und Kohlensäure

$$K_2CO_3 + \frac{H\,OH}{H\,OH} = 2KOH + H_2CO_3$$

Da nun infolge des größeren Dissoziationsgrades der Kalilauge die Hydroxyl-Ionen der Lauge erheblich gegen die Wasserstoff-Ionen der Kohlensäure überwiegen, reagiert die Lösung alkalisch. Die durch Wasser bewirkte Spaltung eines Salzes in seine Komponenten nennt man „Hydrolyse“ [1]. Sie kommt daher, daß Wasser — HOH — selbst zu einem sehr geringen Grad in seine Ionen H˙ und OH′ dissoziiert ist — d. h. daß es sowohl sauer als alkalisch reagieren kann. Praktisch — etwa mit der Lackmusreaktion — ist das deshalb nicht nachweisbar, weil der Dissoziationsgrad des Wassers so unendlich klein ist (bei 25° etwa $\frac{1}{10\,000\,000}$, d. h. das Wasser enthält ein Mol (siehe S. 150) (18 g) seiner Ionen in 10 Millionen Liter), daß diese Hilfsmittel versagen. Immerhin aber gibt es schwache Säuren, deren Dissoziationsbestreben so gering ist, daß schon die Anwesenheit weniger Wasserstoff-Ionen ausreicht, sie zu undissoziierter Säure zusammentreten zu lassen. Diesen Fall haben wir bei der Pottaschelösung: die Anzahl freier Wasserstoff-Ionen im Wasser (wie man sagt: die Wasserstoff-Ionenkonzentration des Wassers) reicht schon aus, um die von der Pottasche herrührenden CO_3''-Ionen in neutrale Kohlensäure-Moleküle zu verwandeln. Dadurch wird aber natürlich (siehe obige Reaktionsgleichung) ein entsprechender Teil Kalilauge frei, der, als starke Base, in hohem Maß dissoziiert und durch die Hydroxyl-Ionen der Lösung alkalische Eigenschaften erteilt. Den umgekehrten Fall haben wir bei Salzen, die aus einer starken Säure und einer schwachen Lauge entstanden sind, z. B. bei dem Zinkchlorid, $ZnCl_2$. Zinkhydroxyd, $Zn(OH)_2$, dissoziiert in geringem Grade in Zn˙˙ + 2 OH′, ist also schwach basisch. Dagegen ist Salzsäure als starke Säure weitgehend in die Ionen H˙ und Cl′ gespalten. Die Eigendissoziation des Wassers bewirkt nun, daß die Neutralisation zwischen Zinkhydroxyd und Salzsäure

$$Zn(OH)_2 + 2\,HCl = ZnCl_2 + 2\,H_2O$$

nicht vollkommen nach der Reaktionsgleichung verläuft, sondern daß schließlich immer noch wenige unverbundene H˙- und OH-Ionen übrig bleiben. Da nun Zinkhydroxyd eine sehr schwache, wenig zur Dis-

[1] ὕδωρ (hydor), Wasser; λύω (lyo), ich löse, trenne.

soziation neigende Base ist, so genugt die Hydroxyl-Ionenkonzentration des Wassers bereits, um folgende Reaktion eintreten zu lassen

$$\underbrace{Zn\ | + 2\,Cl'}_{\text{Dissoziiertes } ZnCl_2} + \underbrace{\begin{matrix} H + OH' \\ H + OH' \end{matrix}}_{\text{Dissoziiertes } 2\,H_2O} = \underbrace{Zn(OH)_2}_{\substack{\text{Undissoziiertes} \\ Zn(OH)_2 \text{ (schwache Base)}}} + \underbrace{2\,H^{\cdot} + 2\,Cl'}_{\substack{\text{Dissoziierte } 2\,HCl \\ \text{(starke Säure)}}}$$

Dissoziiertes $ZnCl_2$ + Dissoziiertes $2\,H_2O$ = Undissoziiertes $Zn(OH)_2$ (schwache Base) + Dissoziierte $2\,HCl$ (starke Säure)

Daher kommt es, daß eine Losung des neutralen Zinkchlorids infolge der Hydrolyse sauer reagiert

Das salpetersaure Kalium, Kaliumnitrat, haufig auch Kalisalpeter oder kurzweg Salpeter genannt, KNO_3, krystallisiert in rhombischen, saulenförmigen Krystallen, die einen scharfen Geschmack haben Bei 340° schmelzen sie zu einer leichtbeweglichen Flussigkeit Noch höher erhitzt, gibt der Salpeter Sauerstoff ab und verwandelt sich dadurch in Kaliumnitrit, salpetrigsaures Kalium, KNO_2, das in der analytischen Chemie gebraucht wird

$$2\,KNO_3 = 2\,KNO_2 + O_2$$

In Wasser ist Salpeter in hohem Maße löslich Seine Losungskurve verlauft sehr steil, da bei steigender Temperatur auch die Löslichkeit stark zunimmt. 100 Teile Wasser von 0° losen 13 Teile, 100 Teile Wasser von 100° dagegen 247 Teile Kaliumnitrat Damit ist aber die Lösung noch nicht gesattigt, sondern erst nachdem sie 327 Teile Salpeter auf 100 Teile Wasser enthalt, wird kein Kaliumnitrat mehr von ihr aufgenommen Diese gesattigte Lösung siedet erst bei 115°

Man gewinnt das Kaliumnitrat durch Umwandlung des Natriumnitrats (Chilesalpeter, siehe S 155) mit Chlorkalium in Kaliumnitrat und Chlornatrium·

$$NaNO_3 + KCl = KNO_3 + NaCl$$

Eine derartige Platzvertauschung, wie sie hier zwischen dem Kalium-Ion des Chlorkaliums und dem Natrium-Ion des Chilesalpeters stattfindet, nennt man „doppelte Umsetzung". Auf solche Weise gewonnener Salpeter heißt „Konversionssalpeter"[1]), wahrend man mit „indischem Rohsalpeter" den in Ostindien und anderen heißen Landern nach heftigen Regenfallen direkt aus dem Boden auskrystallisierenden Salpeter bezeichnet, der aber heute kein Handelsprodukt mehr ist. (Über „Salpeterplantagen" siehe bei Stickstoff S 54.)

Das Hauptverwendungsgebiet des Salpeters ist die Schießpulverfabrikation, da Schießpulver durchschnittlich etwa aus 75 % Salpeter, 10 % Schwefel und 15 % Holzkohle besteht Die bei der Explosion des Pulvers entstehenden gasförmigen Verbrennungsprodukte bestehen hauptsachlich aus Kohlendioxyd und Stickstoff Der Schwefel liefert

[1]) Convertere = umkehren

nicht, wie man wohl zunächst anzunehmen geneigt ist, gasförmige Verbrennungsprodukte, sondern bleibt als Kaliumsulfat oder Kaliumsulfid in den festen Rückständen, die etwa 55 % der verbrannten Pulvermenge ausmachen. Dies ließe sich z. B. durch die Reaktionsgleichung darstellen

$$2\,KNO_3 + C + S = K_2SO_4 + CO_2 + N_2,$$

aber selbstverständlich spielen sich noch andere kompliziertere Reaktionen bei der Explosion des Schießpulvers ab. Da die bei der Verbrennung erreichte Temperatur über 2000° beträgt, dehnen sich die entstehenden Gase außerordentlich stark aus und erzeugen einen sehr hohen Druck, wodurch sich die geschoßtreibende Wirkung erklärt. Der Pulverdampf besteht aus kleinen, in der Luft schwebenden Teilchen fester Verbrennungsrückstände (Kaliumsulfat). Da der Rauch natürlich bei Gefechten aus den verschiedensten Gründen eine sehr unerwünschte Beigabe ist, bedient man sich zu militärischen Zwecken des rauchschwachen Pulvers, das organische Substanzen enthält und so zusammengesetzt ist, daß nur gasförmige Verbrennungsprodukte entstehen (Fig. 52, 53a u. 53b). Zur Verwendung in Kanonen wird es häufig in lange Stäbe gepreßt, die als Bündel in Messinghülsen (Fig. 51) (packt und so verwandt werden.

Ein Gemenge von 3 Teilen Salpeter, 2 Teilen kalzinierter Pottasche und einem Teil Schwefel ist das **Knallpulver**. Ich erhitze hier einen kleinen Teil dieser Mischung auf einem Eisenblech. Er schmilzt erst und explodiert dann mit betäubendem Knall, woher das Präparat seinen Namen hat. Verwendet man statt der Pottasche einen Teil Sägespäne, so erhält man eine Mischung, die beim Verbrennen eine so hohe Temperatur entwickelt, daß kleine Silbermünzen geschmolzen werden (**Baumé'scher Schnellfluß**). Diese Erscheinung schließt aber eine kleine Täuschung in sich. Zwar ist die bei der Verbrennung entstehende Temperatur recht hoch, aber doch wohl nicht so sehr, daß Silber flüssig werden würde. Daß es schmilzt, kommt vielmehr daher, daß es zunächst mit dem Schwefel, den die Mischung enthält, Schwefelsilber bildet (siehe S. 162), das einen niedrigeren Schmelzpunkt hat.

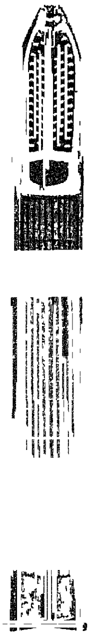


Fig. 51. Geschoß (Shrapnel) in Kartusche (Längsschnitt).

Mit Schwefel bildet das Kalium (ebenso wie das Natrium) verschiedene Verbindungen, die wechselnde Mengen Schwefel enthalten. Sie entsprechen den Formeln K_2S, K_2S_2 usw. bis K_2S_5. Wegen ihrer braunen Farbe heißt eine Mischung dieser verschiedenen Kalium-

sulfide Schwefelleber (Hepar sulfuris) Man erhalt sie durch Zusammenschmelzen von Kaliumcarbonat und Schwefel oder durch Reduktion von Kaliumsulfat zu Kaliumsulfid mittels irgendeines Reduktionsmittels wie z B Kohle oder Wasserstoff Schwefelleber entwickelt fortgesetzt Schwefelwasserstoff, da sie schon durch das Kohlendioxyd und die Feuchtigkeit der Luft in Pottasche und Schwefelwasserstoff zerlegt wird Auf einem angefeuchteten Silberstuck erzeugt

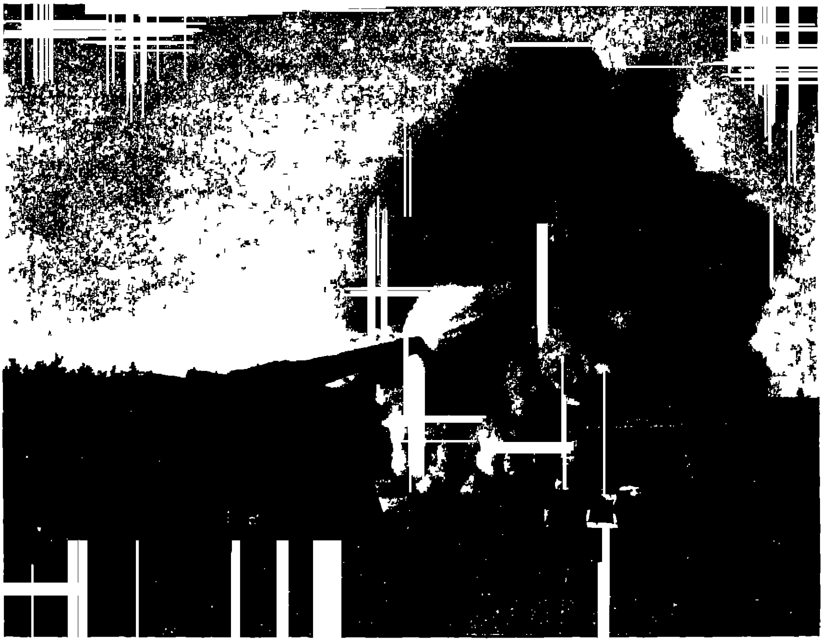


Fig 52 Rauchwolke beim Abfeuern eines großen Geschutzes (Ladung 175 kg Schwarzpulver)

sie einen braunen bis schwarzen Fleck von Schwefelsilber. Hierauf beruht eine außerst empfindliche, zum Nachweis von Schwefel oder Sauren des Schwefels dienende Probe, die Heparprobe Man schmilzt eine Spur der zu untersuchenden Substanz — beispielsweise Bariumsulfat, $BaSO_4$, — in dem, da es unlöslich ist, Schwefel nicht nachgewiesen werden kann, — mit etwas Soda oder Pottasche in der Öse eines Platindrahtes zusammen Nachdem sich eine Pottascheperle gebildet hat, halt man sie kurze Zeit in den inneren unteren Teil einer klein geschraubten Bunsenflamme, in dem noch reichliche Mengen unverbrannten Leuchtgases vorhanden sind. Infolge seines Gehalts an Wasserstoff (siehe S 29) wirkt das Gas reduzierend auf das Kaliumsulfat, das sich beim Schmelzen durch doppelte Umsetzung aus Barium-

sulfat und Kaliumcarbonat gebildet hat ($BaSO_4 + K_2CO_3 = K_2SO_4 + BaCO_3$), und verwandelt es nach der Reaktionsgleichung

$$K_2SO_4 + 4\,H_2 = K_2S + 4\,H_2O$$

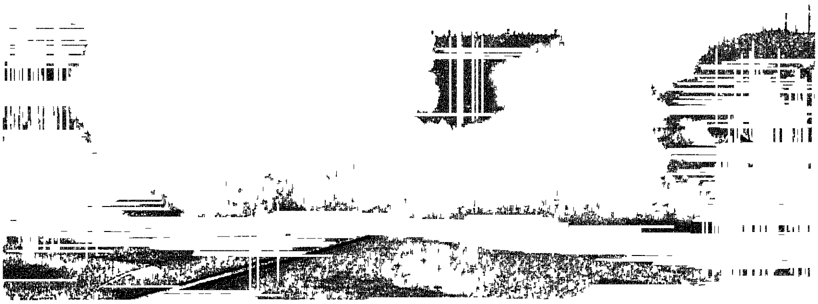


Fig. 53a. Rauchwolke beim Abfeuern eines Feldgeschützes. Ladung: Schwarzpulver.

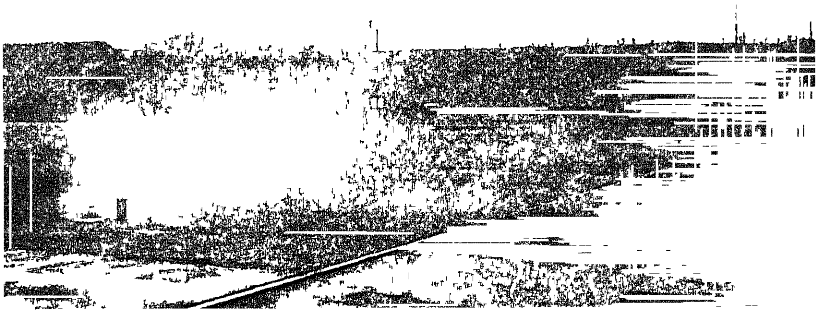


Fig. 53b. Rauchwolke beim Abfeuern des gleichen Geschützes. Ladung: rauchschwaches Pulver.

in Kaliumsulfid oder Schwefelleber. Drücken wir nun die noch heiße Perle auf eine feuchte Silbermünze, so entsteht sofort ein schwarzer Fleck von Schwefelsilber, da unter dem Einfluß des Sauerstoffs der Luft und des Wassers auf der Münze folgende Reaktion vor sich geht:

$$2\,K_2S + 4\,Ag + O_2 + 2\,H_2O = 2\,Ag_2S + 4\,KOH$$

Die Heparprobe wird wegen ihrer Einfachheit und Empfindlichkeit in der analytischen Chemie viel angewandt. Nimmt man anstatt Pottasche Soda, so entsteht natürlich Natriumsulfid. Sonst ist die Reaktion ganz die gleiche.

Das dem Glaubersalz (siehe S. 154) entsprechende Kaliumsulfat, K_2SO_4, ist ausgezeichnet durch einen sehr hohen Schmelzpunkt, der bei 1080° liegt. Es krystallisiert in farblosen, dem rhombischen System angehörenden harten Krystallen und wird viel zur Darstellung anderer Kaliumsalze gebraucht. Man gewinnt es aus kaliumsulfathaltigen Staßfurter Abraumsalzen. Das saure Kaliumsulfat (saures schwefelsaures Kalium, Kaliumdisulfat), $KHSO_4$, wird zum „Aufschließen“ (siehe S. 66) von Mineralien gebraucht, indem man sie in fein gepulvertem Zustand mit dem Disulfat zusammenschmilzt. Bei 200° gibt es zunächst Wasser ab und wird dadurch zu Pyrosulfat (siehe S. 99)

$$2\,KHSO_4 = K_2S_2O_7 + H_2O$$

und bei noch höherer Temperatur verwandelt sich das Pyrosulfat unter Abgabe von energisch wirkendem Schwefeltrioxyd in einfaches Sulfat.

$$K_2S_2O_7 = K_2SO_4 + SO_3$$

Auf dem Freiwerden von Schwefeltrioxyd beruht die aufschließende Wirkung des Disulfates, da dadurch unlösliche Verbindungen in lösliche Sulfate übergeführt werden.

Mit Kieselsäure bildet Kalium (ebenso wie Natrium) ein als Kaliumsilikat oder Kaliumwasserglas bezeichnetes Salz. Man erhält es durch Zusammenschmelzen von Siliciumdioxyd (Sand) mit Pottasche als glasartige Masse, die sich in Wasser langsam löst und als dickflüssige Lösung in den Handel kommt. Sie findet, wie auch die entsprechende Natriumverbindung, Anwendung in der Zeugdruckerei und um brennbare Gegenstände (Theaterdekorationen) mit einem feuersicheren Anstrich zu versehen. Das Spektrum des Kaliums ist ausgezeichnet durch zwei rote und eine schwerer sichtbare violette Linie.

Außer Kalium und Natrium kennt man noch einige andere in die Gruppe der Alkalimetalle gehörige Elemente. Ihre Namen sind Lithium, Cäsium und Rubidium. Sie sind sehr verbreitet, aber nirgends in großer Menge anzutreffen. Lithium ist mit dem spez. Gew. 0,5 das leichteste aller Metalle. Es ist, ähnlich wie Kalium, silberglänzend, überzieht sich aber an der Luft bald mit einer dünnen Oxydschicht. Wasser zersetzt es ebenfalls, aber die dabei erzeugte Wärme ist nicht groß genug, um den freiwerdenden Wasserstoff zu entzünden oder das Metall zu schmelzen. Der Bunsenflamme erteilt Lithium oder eines seiner Salze eine wundervoll karminrote Farbe, die das Spektroskop

in zwei helle rote Linien zerlegt. Lithium ist ein Bestandteil vieler Mineralien, woher es auch seinen Namen [1]) hat. Das verbreitetste und reichste Lithiummineral ist der Lepidolith oder Lithiumglimmer. Viele Pflanzenaschen, z. B. Tabakasche, enthalten nachweisbare Spuren von Lithiumverbindungen. An Lithium reiche Mineralwasser (Salzschlirf, Offenbach) werden gegen Gicht gebraucht, da Lithium mit Harnsäure lösliche Salze bildet, und so die Möglichkeit vorhanden ist, die hauptsächlich aus Salzen der Harnsäure bestehenden Gichtknoten mit Hilfe von Lithium aufzulösen.

Die Elemente Cäsium und Rubidium wurden durch die Spektralanalyse entdeckt (siehe S. 148). Sie kommen ebenfalls in weiter Verbreitung, aber nur in sehr geringen Mengen vor, z. B. in den Staßfurter Abraumsalzen, in Pflanzenaschen (besonders Zuckerrüben speichern Rubidiumverbindungen auf) und in Mineralwassern (Dürkheimer Sole, in der die Elemente entdeckt wurden). Beide Metalle sind silberglänzend, von einem spez. Gew., das zwischen 1 und 2 liegt, und von sehr niedrigem Schmelzpunkte. Rubidium schmilzt schon bei 38°, Cäsium gar schon bei 26°. Ihre Verwandtschaft zum Sauerstoff ist außerordentlich groß. Das Cäsium entzündet sich schon beim Liegen an der Luft und ist überhaupt das basischste, elektropositivste (siehe S. 106) aller bekannten Metalle, da es sich sogar gegen Kalium noch basisch verhält.

Zum Schlusse möchte ich Sie noch darauf aufmerksam machen, daß sich das schon mehrfach erwähnte Radikal Ammonium NH_4 — (siehe S. 60) einem Alkalimetall sehr ähnlich verhält. Gleich dem Kalium oder Natrium ist es einwertig, bildet ein stark alkalisches Hydroxyd, das Ammoniak, NH_4OH (siehe S. 35), und vermag mit Säuren Salze zu bilden. Um die Analogie mit den Alkalimetallen möglichst deutlich zu machen, wollen wir das Radikal NH_4 durch das Symbol Am („Ammonium") bezeichnen. Wir erhalten dann folgende Gegenüberstellung:

KCl Kaliumchlorid,	$AmCl$ Ammoniumchlorid
K_2SO_4 Kaliumsulfat,	Am_2SO_4 Ammoniumsulfat
K_2CO_3 Kaliumcarbonat,	Am_2CO_3 Ammoniumcarbonat
KOH Kaliumhydroxyd,	$AmOH$ Ammoniumhydroxyd

Man hat geglaubt, das Ammonium in Gestalt einer blauen Flüssigkeit isoliert zu haben, jedoch ist darüber nichts Sicheres bekannt. Jedenfalls kann Ammonium kein vollkommenes Metall sein, da die vollkommenen Metalle, wie ihre Dampfdichte lehrt, nur einatomige Moleküle bilden. Ein aus 5 Atomen zusammengesetztes Radikalmolekül kann deshalb nicht ein vollkommenes Metall sein. Immerhin aber

[1]) Lithium von λίθος (lithos), der Stein. (Vgl. auch Lithographie.)

ist die Metallähnlichkeit, genauer gesagt. die Alkalimetallähnlichkeit des Radikals NH_4 recht augenfällig

Von den Verbindungen des Ammoniums haben wir sein Hydroxyd, das Ammoniak, schon bei der Besprechung des Stickstoffs kennen gelernt Von den Ammoniumsalzen wollen wir hier nur die wichtigsten besprechen. Das Chlorid, NH_4Cl, ist ein fester, weißer Körper, unter dem Namen Salmiak bekannt (Siehe auch S 34) Beim Erhitzen verflüchtigt er sich Sein Dampf ist bei starker Erhöhung der Temperatur nach der Gleichung

$$NH_4Cl = NH_3 + HCl$$

in Ammoniak und Salzsäure gespalten Beim Sinken der Temperatur verbinden sich die beiden Bestandteile wieder zu Ammoniumchlorid Salmiak wird viel zur Füllung elektrischer Batterien (Leclanché-, Braunstein- und Standkohlenelemente) gebraucht

Das A m m o n i u m c a r b o n a t des Handels entspricht meist nicht der Formel $(NH_4)_2CO_3$, sondern ist ein Gemisch aus Ammoniumdicarbonat, NH_4HCO_3 und einer Verbindung, die aus dem neutralen Carbonat durch Verlust von Wasser entsteht Sie heißt „carbaminsaures [1]) Ammonium" und hat die Formel $NH_2 — CO_2 — NH_4$. Durch Kochen mit Wasser geht das carbaminsaure Ammonium in normales Ammoniumcarbonat über. Ammoniumcarbonat riecht stark nach Ammoniak, wird als „Hirschhornsalz" [2]) in Bäckereien verwandt und dient in der analytischen Chemie als Reagens auf die im nächsten Vortrag zu besprechenden Erdalkalimetalle

Das A m m o n i u m s u l f a t ist ausgezeichnet durch seine große Löslichkeit in Wasser Beim Erhitzen wird Ammoniak abgespalten, und es entsteht saures Sulfat Ammoniumsulfat wird in großen Mengen als Nebenprodukt in Gasfabriken erhalten und dient als Hauptausgangsmaterial bei der Herstellung der übrigen Ammoniumverbindungen Es krystallisiert leicht in großen, farblosen Prismen des rhombischen Systems.

A m m o n i u m p e r s u l f a t, NH_4SO_4 oder $(NH_4)_2S_2O_8$, lernten wir schon bei der Besprechung der Überschwefelsäure kennen (siehe S 88).

[1]) „Carbamin", zusammengesetzt aus Carbo, Kohle, und „Amid", der Bezeichnung für das Radikal NH_2 „Carbaminsaures Ammonium" ist also das Salz der Carbaminsäure, die entsteht, wenn in der Kohlensäure $CO\langle{}^{OH}_{OH}$ die eine Hydroxylgruppe durch das 2wertige Radikal Amid, NH_2 ersetzt ist

$$CO\langle{}^{NH_2}_{OH}$$

[2]) So genannt, weil das Salz früher aus stickstoffhaltigen organischen Substanzen gewonnen wurde

Ferner wäre auch noch das **Ammoniumnitrat**, NH_4NO_3, als wichtige Verbindung des Ammoniums erwähnenswert. Ammoniumnitrat bildet kleine weiße Kristalle, die hygroskopisch sind und sich sehr leicht unter starker Temperaturerniedrigung in Wasser lösen. Wegen dieser Eigenschaft wird Ammoniumnitrat zum Herstellen von Kältemischungen gebraucht.

Zum Schluß möchte ich auch noch das Salz des Ammoniums mit dem Schwefelwasserstoff, das **Ammoniumsulfid**, $(NH_4)_2S$, erwähnen, weil es in der analytischen Chemie als Reagens sehr viel gebraucht wird. Man erhält es als eine farblose, abscheulich nach Ammoniak und Schwefelwasserstoff riechende Flüssigkeit, wenn man Schwefelwasserstoff längere Zeit in Ammoniak einleitet. Dabei entsteht auch Ammoniumdisulfid oder Ammoniumsulfhydrat (siehe S. 82), NH_4HS, und das in Laboratorien verwandte Schwefelammonium ist stets ein Gemisch dieser beiden Verbindungen. Durch den Luftsauerstoff wird aus dem Schwefelammonium Schwefel abgeschieden, der sich im überschüssigen Ammoniumsulfid zu gelben Ammoniumpolysulfiden von der Allgemeinformel $(NH_4)_2S_x$ löst, wobei x die Werte 2—5 annehmen kann. Ein Gemisch dieser verschiedenen Polysulfide ist das **gelbe Schwefelammonium**.

Wenn wir nun noch einen kurzen Überblick über die Elemente der Gruppe der Alkalimetalle gewinnen wollen, so möchte ich Ihnen als auffallendstes gemeinsames Merkmal ihre große Neigung zum Sauerstoff und der Hydroxylgruppe ins Gedächtnis zurückrufen. Sämtliche Alkalihydroxyde gehören zu den stärksten Basen, und in dem Cäsium lernten wir das elektropositivste aller bekannten Elemente kennen. Die metallischen Eigenschaften der Alkalimetalle sind, was Glanz und Dehnbarkeit betrifft, sehr ausgeprägt, dagegen sind die spez. Gewichte auffallend niedrig. Merkwürdig ist ferner, daß wir in dieser Gruppe eine Ausnahme von der Regel finden, daß mit zunehmendem Atomgewicht auch das spez. Gew. größer wird. Natrium hat das Atomgewicht 23 und das spez. Gew. 0,97. Kalium, dessen Atomgewicht 39 ist, hat dagegen nur 0,86 spez. Gew. Auch in den Schmelzpunkten zeigt sich insofern eine Unregelmäßigkeit, als das Lithium, das das niedrigste Atom- und spez. Gewicht hat, einen um beinahe 100^0 höheren Schmelzpunkt besitzt, als das Natrium. In der Alkalimetallgruppe finden sich 2 Triaden, nämlich $\text{Na } (23{,}05) = \frac{\text{Li } (7{,}03) + \text{K } (39{,}15)}{2}$ und $\text{Rb } (85{,}5) = \frac{\text{K } (39{,}15) + \text{Cs } 132{,}9)}{2}$. — Nicht zu vergessen ist, daß alle Alkalimetalle die Bunsenflamme verschieden färben und charakteristische Spektren geben. Alle Metalle dieser Gruppe sind einwertig.

Element	Symbol	Atom-gewicht	Spez Gewicht	Schmelz-punkt	Siede punkt	Normale Wertigkeit
Lithium	Li	7,03	0,59	185 °	1000 °	I
Natrium	Na	23,05	0,97	95 °	750 °	I
Kalium	K	39,15	0,86	62 °	670 °	I
Rubidium	Rb	85,5	1,52	38 °	580 °	I
Cäsium	Cs	132,9	1,88	26 °	etwa 500 °	I

Zwölfter Vortrag.

Beryllium — Magnesium — Aktives Magnesium — Magnesiumnitrid — Magnesiumcarbonat — Magnesiumoxyd — Magnesiumhydroxyd — Magnesiumchlorid — Magnesiumsulfat — Calcium — Calciumoxyd — Calciumhydroxyd. — Calciumcarbonat — Calciumdicarbonat — Hartes Wasser — Tropfstein — Kesselstein — Calciumsulfat — Calciumsulfid — Calciumchlorid — Calciumfluorid — Calciumcarbid — Acetylen — Kalkstickstoff — Strontium — Strontiumsulfat — Barium — Bariumoxyd — Bariumhydroxyd — Bariumchlorid — Bariumsulfat — Bariumcarbonat — Bariumcarbid — Radium. — Radiumchlorid — Gruppenübersicht

In unserem heutigen Vortrag haben wir uns mit einer Reihe von Metallen zu beschäftigen, die ebenfalls noch stark elektropositive Eigenschaften haben, d. h mit anderen Worten die stark basische Hydroxyde bilden und eine große Neigung zum Sauerstoff und zu der Hydroxylgruppe besitzen Aber diese Hydroxyde sind doch etwas anderer Natur als die der Alkalimetalle Während jene nämlich beim Erhitzen nur schwer Wasser abgeben, verlieren es diese leicht, und es bleiben sehr beständige Metalloxyde zurück, die sich erdartig anfühlen, und die man deshalb früher „Metallerden“ nannte Daher haben die heute zu besprechenden Metalle den Namen „Erdalkalimetalle“ Zu ihnen gehören die Elemente Beryllium, Magnesium, Calcium, Barium, Strontium und Radium

Die ersten beiden zu den Erdalkalien zählenden Elemente nehmen eine Ausnahmestellung ein Das Beryllium bildet schon eine Übergangsstufe zu den echten Erdmetallen, als deren Hauptvertreter wir später das Aluminium kennen lernen werden, und das Magnesium unterscheidet sich ebenfalls in einigen Punkten von den eigentlichen Erdalkalimetallen Barium, Calcium und Strontium Wir werden darauf in der Schlußbetrachtung dieser Gruppe noch genauer zurückkommen

Das Beryllium ist ein seltenes, wenig gekanntes Element Berylliumsilikate werden als Edelsteine geschätzt (Smaragd, Chrysoberyll) Berylliumoxyd ist bereits schwach amphoter (siehe S 178) und bildet damit einen Übergang zu den Erdmetallen Einige Salze dieses Metalls haben einen süßlichen Geschmack

Das **Magnesium** kennen Sie bereits von dem allerersten Versuche her, den ich Ihnen hier vorführte. Sie erinnern sich vielleicht noch, daß ich, um Ihnen den Unterschied zwischen einem physikalischen und einem chemischen Vorgang zu erläutern, ein Stückchen eines Metalldrahts anzündete, der dann mit glänzender Flamme verbrannte (siehe S. 1). Der Draht bestand aus Magnesium. Es ist ein leichtes, weißes, glänzendes Metall vom spez. Gew. 1,7. Wenn man es erhitzt, verbrennt es, wie Sie ja gesehen haben, mit außerordentlich blendendem Licht zu Magnesiumoxyd. Daß die Magnesiumflamme reich ist an blauen, violetten und ultravioletten, d. h. an chemisch wirksamen Strahlen, ist Ihnen auch bereits bekannt. Ich brauche Sie nur daran zu erinnern, daß wir die Magnesiumflamme benutzten, um Chlorknallgas zur Explosion zu bringen (siehe S. 57). Wegen der chemischen Wirksamkeit des Magnesiumlichtes wird es zu Blitzlichtaufnahmen in der Photographie verwandt. Das bekannte „Blitzpulver" ist nichts als eine Mischung von Magnesiumpulver mit chlorsaurem Kalium, das durch seinen Gehalt an Sauerstoff die Verbrennung beschleunigt. Da aber das Kaliumchlorat, wenn es mit anderen Substanzen gemischt ist, sehr explosive Eigenschaften hat (siehe S. 63), so ist das Hantieren mit solchen Blitzpulvern keine harmlose Sache, wenn man nicht sehr vorsichtig ist und die Substanzen nie fertig gemischt aufbewahrt, sondern sie immer erst direkt vor dem Gebrauch zusammenbringt. Es gibt übrigens auch Lampen, in denen reines Magnesiumpulver verbrannt wird und die natürlich gänzlich ungefährlich sind.

Die Neigung des Magnesiums zum Sauerstoff und der Hydroxylgruppe ist viel weniger groß als die der Alkalimetalle. Selbst **kochendes Wasser** wird vom Magnesium nur in sehr schwachem Maß zersetzt. Diese Widerstandsfähigkeit kommt daher, daß das Magnesium stets mit einer (unendlich dünnen) Schicht von Oxyd überzogen ist, die das Metall vor der direkten Berührung mit Wasser schützt. Wenn man diese Oxydschicht zerstört, — z. B. durch Behandeln des Magnesiums mit Jod, — dann erhält man „**aktives Magnesium**", das auch kaltes Wasser ziemlich energisch zersetzt. Auch gewöhnliches Magnesium vermag Wasser zu zersetzen, nämlich dann, wenn das Wasser in Form seines Dampfes vorliegt. Ich will Ihnen das hier zeigen.

In einer Kochflasche A (Fig. 54) entwickeln wir Wasserdampf, der über den in B befindlichen Magnesiumdraht streicht. Erhitzen wir nun das Magnesium, so entzieht es dem Wasserdampf seinen Sauerstoff und wird dadurch zu weißem Magnesiumoxyd. Den freigewordenen Wasserstoff kann man, nachdem alle Luft aus dem Apparat verdrängt ist, anzünden. — Ich darf Sie hier vielleicht daran erinnern, daß bei der Verbrennung des Magnesiums an der Luft nicht nur eine Verbindung mit Sauerstoff, sondern zum Teil auch mit Stickstoff statt-

findet, und daß sich aus dem so entstandenen „Magnesiumnitrid“ Ammoniak gewinnen laßt (siehe S 37)

Magnesium kommt in der Natur zwar nicht in freiem Zustand, jedoch sehr reichlich in Gestalt seines Chlorides, Silikates und Carbonates vor Magnesiumcarbonat ist der wesentliche Bestandteil des Dolomits, aus dem ganze Gebirgszuge bestehen (Dolomit ist ein Magnesium-Calciumcarbonat), der Speckstein, der z B in Gasbrennern verwandt wird, enthalt Magnesiumsilikat, ebenso der Meerschaum, das Chlorid und Sulfat findet sich in beträchtlichen Mengen im Meerwasser, in Mineralquellen (Bitterwassern) und in den Staßfurter Abraumsalzen Das metallische Magnesium gewinnt man meist durch Zersetzung geschmolzenen Chlormagnesiums mit Hilfe des elektrischen Stroms

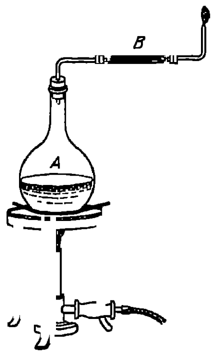


Fig 54
Apparat
zur Zersetzung von Wasserdampf durch Magnesium

Von den Magnesiumverbindungen haben für uns Interesse zunachst das Oxyd und Hydroxyd Das Hydroxyd entsteht, wenn man die Lösung eines Magnesiumsalzes mit Kali- oder Natronlauge versetzt nach der Reaktionsgleichung

$$MgCl_2 + 2\,KOH = Mg(OH)_2 + 2\,KCl$$

Aus dieser Gleichung geht auch hervor, daß das Magnesium zweiwertig ist wie alle Erdalkalimetalle Das Hydroxyd bildet einen gelatinösen, schleimigen weißlichen Niederschlag, der sich nur sehr wenig in Wasser löst und ihm eine schwach alkalische Reaktion erteilt Wenn das Magnesiumhydroxyd stark erhitzt wird, gibt es Wasser ab, und es bleibt Magnesiumoxyd, MgO, als weißes, leichtes Pulver zurück Das auf diese Weise durch Erhitzen von Magnesiumhydroxyd (oder Carbonat) gewonnene Magnesiumoxyd ist die „Magnesia usta“[1] In dem Magnesiumoxyd ist der Sauerstoff außerordentlich fest gebunden, da weder durch energische Reduktionsmittel noch durch Hitze das Oxyd in seine Bestandteile gespalten wird Man verwendet es deswegen zum Auskleiden von Gefaßen, die sehr hohe Temperaturen aushalten müssen (gewisse Sorten von Schmelztiegeln elektr Öfen) Infolge seiner Unverbrennbarkeit kann es so hohe Temperaturen annehmen, daß es ein blendend weißes Licht ausstrahlt Daher kommt die starke Lichtentwicklung verbrennenden Magnesiums

Von den Salzen des Magnesiums interessiert uns sein Chlorid, $MgCl_2$, das einen wesentlichen Bestandteil der Staßfurter Abraumsalze

[1]) usta = gebrannt

Gebilden aufgeschichtet hat. Einen ähnlichen Ursprung hat der berüchtigte „Kesselstein", unter dem Dampfkesselanlagen zu leiden haben, die hartes Wasser verarbeiten. Der einzige Unterschied besteht darin, daß seine Bildung infolge der künstlichen Verdunstung des Wassers ungleich rascher vor sich geht als die der Tropfsteine.

Das **Calciumsulfat** ist allgemein bekannt als Gips. Eine Abart des Gipses ist das von den amerikanischen Öfen her bekannte Marienglas. Calciumsulfat krystallisiert mit Krystallwasser, das man ihm durch Erhitzen zum Teil entziehen kann. Solcher „gebrannter Gips" erhärtet, mit Wasser befeuchtet, sehr schnell zu einer festen Masse, weshalb man ihn zum Abformen und zur Anfertigung von Stukkatur-Arbeiten verwendet. Das Hartwerden des knet- und formbaren Gipsbreies nennt man „Abbinden des Gipses". War der Gips bei einer über 160° liegenden Temperatur gebrannt, dann hat er die Fähigkeit des Abbindens verloren — er ist „totgebrannt". Calciumsulfat ist in Wasser nahezu unlöslich. Hierin unterscheidet es sich vom Magnesiumsulfat.

Von den Verbindungen des Calciums mit den Metalloiden haben für uns Interesse das **Sulfid**, CaS, das im Dunkeln mit eigentümlich bläulichem Lichte leuchtet, wenn man es vorher einige Zeit dem Sonnenlicht ausgesetzt hat (Balmainsche Leuchtfarbe). Man erhält es durch Erhitzen calciumcarbonathaltiger Materialien wie Austernschalen usw. mit Schwefel. Das **Chlorid**, $CaCl_2$, ist uns bereits als Trockenmittel für Gase hinlänglich bekannt. Es krystallisiert in hexagonalen Krystallen mit 6 Molekülen Krystallwasser, die man durch Erhitzen abspalten kann. Man erhält dann wasserfreies Chlorcalcium als eine weiße, zerfließliche Masse, die begierig Feuchtigkeit anzieht und sich in Wasser unter starker Erhitzung löst. Das **Fluorcalcium**, CaF_2, kommt als Flußspat natürlich vor. Es krystallisiert in würfelförmigen Krystallen von verschiedener, teilweise schön schillernder Farbe. (Das Wort „fluoreszieren" ist von dieser Eigenschaft des Flußspats hergeleitet.) Eine große Bedeutung hat das **Calciumcarbid**, CaC_2, erlangt, da es zur Erzeugung des Acetylengases dient. Wenn man das Carbid in Wasser bringt, wird es nämlich in Acetylen, einen Kohlenwasserstoff von der Formel C_2H_2 (siehe S. 128) und Calciumhydroxyd zerlegt.

$$CaC_2 + 2\,H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

Reines Calciumcarbid bildet farblose durchscheinende Stücke. Das Handelsprodukt ist rotbraun bis schwarz, undurchsichtig und enthält stets Beimengungen von Tonerde, Sand und Calciumoxyd. Man gewinnt das Carbid durch Zusammenschmelzen von Calciumoxyd und Kohle im elektrischen Ofen. Wenn man über erhitztes Calciumcarbid langsam einen Luftstrom leitet, dann bildet sich eine Kohle-

bildet (siehe S 156) Es stellt leicht zerfließliche saulenförmige Krystalle dar, die beim Erhitzen Wasser und Salzsaure abspalten und dadurch zum Teil in Magnesiumoxyd verwandelt werden Man braucht das Chlormagnesium zur Salzsaure- und Chlorgewinnung sowie auch zur Darstellung metallischen Magnesiums, das sich durch Elektrolyse geschmolzenen Chlormagnesiums leicht erhalten laßt

Das Magnesiumsulfat, $MgSO_4$, ist bekannt unter dem Namen Bittersalz und wird als Abfuhrmittel gebraucht Es krystallisiert in kleinen Nadeln von bitterem Geschmack An Magnesiumsulfat reiche Mineralwasser heißen Bitterwasser

Ein in mancher Beziehung merkwurdiges Verhalten zeigt das Magnesiumcarbonat Wenn man namlich die Lösung eines Magnesiumsalzes mit irgendeiner Carbonatlösung — z B Pottasche — versetzt, so fallt nicht, wie man nach der Gleichung

$$MgCl_2 + K_2CO_3 = MgCO_3 + 2\,KCl$$

vermuten sollte, normales Magnesiumcarbonat aus, sondern ein Gemenge von normalem und basischem Carbonat (siehe S 50) von je nach den Konzentrationen der Lösungen wechselnder Zusammensetzung Dies kommt daher, daß das Magnesiumcarbonat durch Wasser zum Teil hydrolytisch gespalten wird (siehe S 159) nach der Gleichung

$$MgCO_3 + 2\,HOH = Mg(OH)_2 + H_2O + CO_2$$

Dadurch entsteht dann meist ein basisches Carbonat, das man auffassen kann als ein Gemenge von normalem Carbonat mit Magnesiumhydroxyd in wechselnden Verhaltnissen — z B $Mg(OH)_2\ 4\,MgCO_3$

Mit der Besprechung des Calciums gelangen wir zu den eigentlichen Erdalkalimetallen Es ist ein in Form seines Carbonates (Marmor, Kreide), Sulfates (Gips) und Fluorides (Flußspat) außerordentlich verbreitetes Element In unverbundenem Zustande kommt es nicht vor, da seine Affinitat zu Sauerstoff und Hydroxyl fast so groß ist wie die des Natriums Man hat denn auch das in dem Marmor und der Kreide steckende Metall erst spat abzuscheiden gelernt Bis vor wenigen Jahren kostete noch das Gramm Calciummetall über 20 M Jetzt gewinnt man es durch Elektrolyse eines geschmolzenen Gemisches von Calciumchlorid und Calciumfluorid Diese Herstellungsmethode ist so rationell, daß der Preis ganz erheblich gesunken ist, und man jetzt haufig in Sammlungen schöne, silberweiße Stucke „elektrolytisches Calcium" sehen kann Wegen seiner Neigung zum Sauerstoff bewahrt man es am besten ahnlich wie die Alkalimetalle unter Petroleum auf, da es sich beim Liegen an der Luft bald mit einer weißen Schicht von Oxyd und Carbonat uberzieht Das Metall hat ein spez Gewicht von 1,5 Es schmilzt bei 750° Wasser zersetzt es schon bei gewöhnlicher Temperatur, aber der entweichende Wasserstoff entzundet sich nicht

Das Calciumoxyd, CaO, entsteht beim Verbrennen metallischen Calciums an der Luft oder bei anhaltendem Glühen von Calciumcarbonat als ein fester, weißer, in hohem Maße feuerbeständiger Körper. Bekannt ist er unter dem Namen gebrannter Kalk, was auf die Art seiner Herstellung aus dem Carbonat hinweist. Mit Wasser verbindet er sich unter starker Wärmeentwicklung und Aufblähung zu Calciumhydroxyd, $Ca(OH)_2$.

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$

Diesen Vorgang, den man häufig bei der Herstellung des Mörtels für Bauzwecke beobachten kann, nennt man das „Löschen“ des Kalkes und das dabei entstehende Produkt „gelöschten Kalk“. Gelöschter Kalk, Calciumhydroxyd, hat nichts mehr von den ätzenden Eigenschaften des Oxydes. Er löst sich in geringem Maß in Wasser auf. Eine solche Lösung führt den Namen Kalkwasser. Wir benutzten sie schon einmal als Reagens auf Kohlendioxyd (siehe S. 121). Durch Glühen kann man aus dem Hydroxyd das Wasser abspalten, wodurch es wieder zu gebranntem Kalk wird.

Das Calciumcarbonat, $CaCO_3$, kommt, wie schon erwähnt, als Marmor, Kreide und Kalkspat in ungeheuren Mengen in der Natur vor. Kalkspat krystallisiert in dem hexagonalen System angehörenden Formen. Die Krystalle haben die Eigenschaft, einen Lichtstrahl „doppelt zu brechen“, weshalb sie auch „Doppelspat“ genannt und für physikalische Zwecke viel gebraucht werden. Das Phänomen der Doppelbrechung[1]) erklärt die merkwürdige Erscheinung, daß man an Stelle eines Kreuzes oder eines Punktes, den man aufgezeichnet hat, zwei sieht, wenn man die Figur durch einen Kalkspatkrystall betrachtet (Fig. 55.).

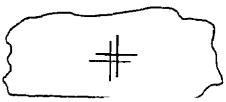


Fig. 55. Doppelbrechung des Kalkspats.

Calciumcarbonat ist auch der Hauptbestandteil der Muschelschalen, Schneckenhäuser, Eierschalen und der Korallen. Durch Säuren wird es sofort in Kohlendioxyd und das Calciumsalz der zur Zersetzung angewandten Säure zerlegt (siehe S. 121). In Wasser ist es so gut wie unlöslich, dagegen wird es von Kohlensäure enthaltendem Wasser in Dicarbonat, $CaH_2(CO_3)_2$, übergeführt und in dieser Form gelöst (siehe S. 124). An Dicarbonat reiche Wasser eignen sich schlecht zum Waschen, weil sie Seife nur in geringem Maße auflösen. Man nennt solche Wasser „hart“. — Die Tropfsteinbildungen (Stalagmiten, Stalaktiten) bestehen aus Calciumcarbonat, das beim Verdunsten des Wassers zurückblieb und sich im Lauf der Jahrtausende zu säulenförmigen

[1]) Die Doppelbrechung ist nicht eine Folge der chemischen Zusammensetzung der Krystalle, sondern hat physikalische Ursachen. Es gibt außer Kalkspat auch noch andere Verbindungen, deren Krystalle doppelt brechend sind.

Stickstoffverbindung des Calciums, die unter der Bezeichnung „Kalkstickstoff“ zu Düngezwecken gebraucht wird (siehe auch S. 38).

Calcium und seine Verbindungen geben eine orangegelbe bis ziegelrote Flammenfärbung, die im Spektralapparat in ein durch mehrere rote, eine grüne und eine violette Linie ausgezeichnetes **Spektrum** zerlegt wird.

Die dem Calcium nahe verwandten Elemente Strontium und Barium kommen bei weitem nicht so häufig vor wie dieses. Gleich dem Calcium besitzen auch diese Elemente eine große Verwandtschaft zum Sauerstoff, weswegen man sie auch nicht in unverbundenem Zustand findet. **Strontium** kommt meist in Form seines Sulfates, $SrSO_4$, vor, das als Mineral den Namen Cölestin führt. Seine Verbindungen haben die gleichen Eigenschaften wie die entsprechenden des Calciums. Durch Elektrolyse geschmolzenen Strontiumchlorides kann man das gelblichweiße Metall erhalten, eine andere Methode beruht auf der Reduktion des Oxydes durch Magnesium. Die Eigenschaften des Strontiummetalles sind denen des Calciums sehr ähnlich. Der Flamme erteilen Strontiumsalze eine purpurrote Farbe, weshalb sie in der Feuerwerkerei zur Herstellung roter bengalischer Flammen verwandt werden.

Das **Barium** kommt in Gestalt seines Sulfates und Carbonates vor. Das Sulfat heißt als Mineral Schwerspat, das Carbonat Witherit. Das Metall kann auf dieselbe Weise erhalten werden wie Strontium. Es ist ebenfalls weißlich glänzend, oxydiert sich an der Luft sofort und zersetzt Wasser bereits bei gewöhnlicher Temperatur. Sein Oxyd, BaO, ist deshalb interessant, weil es beim Erhitzen Luftsauerstoff zu binden vermag, den es bei noch höherer Temperatur wieder abgibt (vergl. S. 38). In Wasser löst sich das Oxyd unter Erhitzung zu **Hydroxyd**, $Ba(OH)_2$. Die Lösung führt den Namen Barytwasser, sie hat stark alkalische Reaktion. **Bariumchlorid**, $BaCl_2$, lernten wir bereits als empfindliches Reagens auf Schwefelsäure oder, richtiger gesagt, auf das Sulfat-Ion, SO_4'', kennen, da es mit ihm sofort einen weißen Niederschlag von unlöslichem Bariumsulfat bildet.

$$2\,H + SO_4'' + Ba'' + 2\,Cl' = BaSO_4 + 2\,HCl$$

Bariumchlorid ist in Wasser leicht löslich und krystallisiert in farblosen, monoklinen Tafeln, die **nicht** hygroskopisch sind (Unterschied von Magnesium, Calcium usw.).

Das **Bariumcarbid**, BaC_2, bindet noch leichter Luftstickstoff als das Calciumcarbid und verwandelt sich dadurch in Cyanbarium (siehe S. 38).

$$BaC_2 + N_2 = Ba(CN)_2$$

Alle löslichen Bariumsalze sind starke Gifte. Der Flamme erteilen Bariumverbindungen eine grüne Farbe. Sie werden deshalb in der Feuerwerkerei verwandt.

Das letzte der Erdalkalimetalle, das **Radium**, ist allgemein bekannt wegen seiner seltsamen Strahlungserscheinungen. Leider ist es ein so außerordentlich seltenes Element und seine Abscheidung so schwierig, daß man seine chemischen Eigenschaften noch nicht genau hat feststellen können. Das Element selbst hat noch niemand [1] gesehen, nur seine Salze, meistens das **Chlorid** $RaCl_2$, hat man dargestellt. Es ähnelt stark dem Bariumchlorid, färbt die Bunsenflamme karminrot und gibt ein durch zwei rote und zwei violette Linien gekennzeichnetes **Spektrum**. Alle übrigen Eigenschaften, die man an den Radiumverbindungen festgestellt hat, waren zunächst so unglaublich, daß sie die ganze Chemie zu revolutionieren geeignet schienen. Wir werden später eingehend darauf zu sprechen kommen.

Sehen wir vom Radium als noch nicht genügend erforscht ab, so gliedert sich uns die Gruppe der Erdalkalimetalle, wie schon zu Anfang dieses Vortrags erwähnt, in zwei Untergruppen. Die erste umfaßt Beryllium und Magnesium, die zweite, die Hauptgruppe, die Elemente Barium, Strontium und Calcium. Warum das Beryllium einen Übergang zu den Erdmetallen bildet, werden wir sehen, wenn wir diese kennen gelernt haben. Das Magnesium nimmt deshalb eine Sonderstellung ein, weil es im Vergleich mit den eigentlichen Erdalkalimetallen eine viel geringere Neigung zum Sauerstoff und eine bedeutend größere Löslichkeit und Krystallisierbarkeit seines Sulfates besitzt. Wir haben aber trotzdem eine gewisse Berechtigung, das Beryllium und Magnesium zu den Erdalkalimetallen zu zählen, denn abgesehen von vielen gemeinsamen Eigenschaften bilden die beiden Metalle auch eine Triade mit dem Calcium:

$$\frac{\text{Be}\ (9{,}1) + \text{Ca}\ (40{,}1)}{2} = 24{,}6\ (\text{Mg} = 24{,}36)$$

Eine zweite Triade bilden die Elemente Calcium, Barium und Strontium:

$$\frac{\text{Ca}\ (40{,}1) + \text{Ba}\ (137{,}4)}{2} = 88{,}75\ (\text{Sr} = 87{,}6)$$

Die allen Erdalkalimetallen zukommende Wertigkeit ist 2. Von sonstigen für die Hauptgruppe Calcium, Barium, Strontium übereinstimmenden Merkmalen wäre noch hervorzuheben: niedriges spez. Gew., ätzende Oxyde, die sich in Wasser unter Erhitzung zu den stark

[1] Kürzlich soll Frau Curie in Paris metallisches Radium als ein gelblichweißes, bariumähnliches Metall erhalten haben, das sich an der Luft rasch zersetzte und Papier, auf dem es lag, verbrannte.

alkalischen Hydroxyden lösen, welche ihrerseits mit steigendem Atomgewicht die beiden Hydroxylgruppen fester binden. So ist das Calciumhydroxyd schon bei ziemlich niedriger Temperatur in Calciumoxyd und Wasser zerlegbar, Strontiumhydroxyd erfordert Temperaturen von etwa 500°, und Bariumhydroxyd kann man sogar schmelzen, ohne daß es zerlegt wird. Die Sulfate der drei eigentlichen Erdalkalimetalle sind sämtlich in Wasser so gut wie unlöslich. Mit steigendem Atomgewicht nimmt die Löslichkeit ab, so daß also das relativ löslichste das Calciumsulfat ist, von dem ein Teil von etwa 500 Teilen Wasser aufgenommen wird. Strontiumsulfat braucht schon ungefähr 10 000, Bariumsulfat gar 450 000 Teile Wasser, um gelöst zu werden. Auch die Carbonate sind in Wasser so gut wie unlöslich, wodurch sich die Erdalkalimetalle wesentlich von den Alkalimetallen unterscheiden.

Element	Symbol	Atomgewicht	Spez. Gewicht	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Wertigkeit
Beryllium	Be	9,1	1,64	Über 900	—	II
Magnesium	Mg	24,32	1,75	800°	Um 1000°	II
Calcium	Ca	40,09	1,52	760°	Sehr hoch	II
Strontium	Sr	87,62	2,5	Schwache Rotglut	Sehr hoch	II
Barium	Ba	137,37	3,75	850°	1150°	II
Radium	Ra	Um 225	—	—	—	II

Dreizehnter Vortrag.

Zink. — Zinkoxyd. — Zinkhydroxyd. — Zinksäure. — Zinkate. — Zinkchlorid. — Zinksulfid. — Umkehrbare Prozesse. — Zinksulfat. — Cadmium. — Cadmiumhydroxyd. — Cadmiumsulfid. — Quecksilber. — Amalgame. — Feuervergoldung. — Quecksilberoxyde. — Quecksilberchloride. — Quecksilberjodide. — Quecksilbernitrate. — Quecksilbersulfid. — Gruppenübersicht.

In den heute zu besprechenden Metallen Zink, Cadmium und Quecksilber treten uns zum erstenmal ausgesprochene Schwermetalle, d. h. solche von hohem spez. Gewicht, entgegen.

Das Zink kommt natürlich vor als Sulfid, ZnS, (Zinkblende) und als Carbonat, $ZnCO_3$ (Galmei). Andere Zinkmineralien, die jedoch weniger häufig vorkommen, sind das Rotzinkerz, das aus Zinkoxyd, ZnO, besteht, und das Zinksilikat, Zn_2SiO_4, das als Mineral Kieselzinkerz heißt. Hauptfundstellen für Zinkmineralien sind Schlesien, England, Spanien und Amerika. Das Metall gewinnt man durch Rösten des Sulfids, wodurch es in Oxyd übergeführt wird. (Die dabei entstehende schweflige Säure wird meist direkt auf Schwefelsäure weiter verarbeitet, siehe S. 85.) Das Zinkoxyd wird mit Kohle (geröstetem Galmei) reduziert und das metallische Zink abdestilliert, da

es schon bei relativ niedriger Temperatur flüchtig ist. Das auf diese Weise gewonnene Zink ist stets durch Beimengungen von Arsen verunreinigt. Um ganz reines Zink, wie man es z. B. für die Marshsche Probe (siehe S. 104) braucht, zu erhalten, muß man es durch Elektrolyse herstellen.

Das Metall hat eine bläuliche Farbe und ausgesprochenen Metallglanz. Sein spez. Gew. schwankt, je nachdem es gewalzt oder gegossen ist, um 7,0. Zink ist spröde, bei über 100^0 liegenden Temperaturen wird es weich, bei 200^0 aber wieder so spröde, daß man es pulvern kann. An der Luft überzieht es sich mit der Zeit mit einem dünnen Häutchen von grauem Oxyd. Wenn man es sehr stark erhitzt, verbrennt es mit blendendem Licht zu Zinkoxyd. Wasser zersetzt es erst bei hoherer Temperatur, und auch dann nur in geringem Maße. In Säuren löst es sich mit größter Leichtigkeit unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung der entsprechenden Salze. — Zink wird sehr viel gebraucht. Im Laboratorium verwendet man es zur Herstellung von Wasserstoff sowie als Reduktionsmittel (durch den Wasserstoff in statu nascendi). Außerdem braucht man es viel zur Herstellung galvanischer Elemente, in denen es meist als negative Elektrode dient. Die Industrie verwendet es zur Fabrikation von Messing, das aus Kupfer und Zink besteht, ferner als Zinkblech zum Decken von Dächern und zur Herstellung mannigfacher Gebrauchsgegenstände.

Das Zinkoxyd, das durch Verbrennen des Metalls und durch Glühen des Carbonats erhalten werden kann, bildet ein weißes Pulver, das früher „lana philosophica", Philosophenwolle genannt wurde. Man verwendet es unter dem Namen „Zinkweiß" viel als Anstrichfarbe. Wenn man Zinkoxyd erhitzt, wird es gelb. Beim Erkalten kehrt wieder die ursprüngliche Farbe zurück.

Das Hydroxyd, $Zn(OH)_2$, ist für uns deshalb interessant, weil es einen merkwürdig zwitterartigen Charakter hat. Es bildet eine weiße, gelatinöse Masse, die sich nicht nur, wie normal, in Säuren zu den entsprechenden Zinksalzen löst, sondern die auch von Alkalien gelöst wird. Das kommt daher, daß das Zinkhydroxyd zwei verschiedene Arten von Ionen bilden kann. Die uns geläufige Reaktion — z. B.

$$Zn\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown OH\end{matrix} + H_2SO_4 = ZnSO_4 + 2H_2O$$

sieht in Ionengleichungen geschrieben so aus:

$$Zn + 2OH' + 2H + SO_4'' = ZnSO_4 + 2H_2O$$

Wir haben also eine ganz normale Salzbildung aus dem zweiwertigen, positiven (wie ja bei einem Metall natürlich, siehe S. 107) Zink-Ion und dem zweiwertigen, elektronegativen Säurerest-Ion — SO_4''. Daß bei

der Salzbildung aus Säure und Hydroxyd immer Wasser entstehen muß, ist uns ja längst bekannt. Nun kann sich aber Zinkhydroxyd („Zinklauge“, wie man es nach der Analogie von Natronlauge usw. auch nennen könnte) auch in richtigen Laugen, wie z. B. Natronlauge, lösen. Da wir aber wissen, daß Laugen immer einen basischen Charakter haben (siehe S. 48), so können wir uns die Lösung des Zinkhydroxyds in einer Base nur so erklären, daß dann eben das Zinkhydroxyd gegenüber der Base saure Eigenschaften annehmen muß. Denn einer der beiden Bestandteile eines Salzes muß natürlich immer sauer sein, d. h. genauer ausgedrückt: er muß elektronegative Ionen bilden können (siehe S. 107). Während also das Zinkhydroxyd gegenüber einer Säure, wie wir gesehen haben, durchaus normal in die Ionen $Zn^{\cdot\cdot}$ und $2\,OH'$ dissoziiert, spaltet es sich gegenüber einer Base in die Ionen ZnO_2'' und $2\,H^{\cdot}$. Das komplexe Ion (siehe S. 132) ZnO_2'' können wir auffassen als den Säurerest einer hypothetischen „Zinksäure“ (genau wie SO_4'' als das Schwefelsäurerest-Ion aufgefaßt wird) und nun wird es uns gar nicht mehr wunderbar vorkommen, daß die nur in Ionenform bekannte Zinksäure mit Alkalien Salze, nämlich Zinkate, bilden kann, genau so, wie Schwefelsäure mit Alkalien Sulfate gibt. Bei der Lösung von Zinkhydroxyd in Natronlauge entsteht also einfach zunächst dissoziierte Zinksäure, und dann findet die typische Salzbildung unter Austritt von Wasser statt.

$$Zn\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + \begin{matrix}NaOH\\NaOH\end{matrix} = Na_2ZnO_2 + 2\,H_2O$$

$$Zn(OH)_2 + 2\,NaOH = \text{Natriumzinkat} + \text{Wasser}$$

In Ionengleichungen:

$$\underbrace{ZnO_2'' + 2\,H^{\cdot}}_{\text{Zinkhydroxyd}} + \underbrace{2\,Na^{\cdot} + 2\,OH''}_{\text{2 Natronlauge}} = Na_2ZnO_2 + 2\,H_2O$$

Die Tatsache, daß ein Metall auch negativen, sauren Charakter annehmen kann (amphoterer Charakter), ist für uns neu, wird uns noch öfters begegnen. Schon das Beryllium zeigt schwach diese Fähigkeit, weshalb wir auch sagten, es nehme eine Zwischenstellung ein.

Zinkchlorid, $ZnCl_2$, erhält man durch Lösen von Zink in Salzsäure. Es bildet sehr hygroskopische Krystalle und wird in der organischen Chemie viel zum Entziehen von Wasser gebraucht. Außerdem verwendet man es als Anstrich für Telegraphenstangen und Eisenbahnschwellen, um sie vor dem zersetzenden Einfluß der Erdfeuchtigkeit zu schützen.

Das Sulfid, ZnS, das als Zinkblende natürlich vorkommt, wird unter dem Namen „Sidotsche Blende“ zur Sichtbarmachung von Radiumstrahlen gebraucht, da es unter ihrem Einfluß fluoresziert.

Man erhält Zinksulfid, wenn man in die Lösung eines Zinksalzes, z. B. Zinksulfat, $ZnSO_4$, Schwefelwasserstoff einleitet. Dabei muß man aber Sorge tragen, daß die nach der Reaktionsgleichung

$$ZnSO_4 + H_2S = ZnS + H_2SO_4$$

freiwerdende Schwefelsäure unschädlich gemacht wird, weil das Zinksulfid in ihr löslich ist. Wir haben hier einen umkehrbaren Prozeß vor uns, den man in der Reaktionsgleichung dadurch bezeichnet, daß man statt des Gleichheitszeichens zwei Pfeile ($\rightleftarrows$) hinsetzt. Das soll heißen: der Prozeß kann in beiden Richtungen — sowohl von links nach rechts als auch von rechts nach links — verlaufen. Hier schreiben wir also

$$ZnSO_4 + H_2S \rightleftarrows ZnS + H_2SO_4$$

Hieraus folgt, daß praktisch Zink aus der Lösung seines Sulfats durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt wird, weil sich das Sulfid in der gleichzeitig gebildeten Schwefelsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff wieder auflöst. Fügt man aber zu der Sulfatlösung etwas essigsaures Natrium, dann bildet die freiwerdende Schwefelsäure mit ihm Natriumsulfat und setzt dafür die Essigsäure in Freiheit. Da Zinksulfid in dieser Säure unlöslich ist, kann es jetzt vollständig ausgefällt werden.

Das Zinksulfat (Zinkvitriol), $ZnSO_4$, krystallisiert in derselben Krystallform wie das Magnesiumsulfat und wird medizinisch sowie in Zeugdruckereien verwandt.

Wenn man Zinkoxyd mit einigen Tropfen Kobaltnitrat, $Co(NO_3)_2$, befeuchtet und stark erhitzt, so bildet sich eine als „Rinmanns Grün" bekannte dunkelgrüne Masse. Diese Reaktion wird zur Erkennung des Zinks benutzt.

Ein steter Begleiter des Zinks ist das diesem sehr ähnliche Kadmium. Es ist ein weißes, nicht sehr hartes Metall vom spez. Gew. 8,6. Da sein Schmelzpunkt schon bei 320°, sein Siedepunkt bei 770° liegt, destilliert es bei der Verarbeitung kadmiumhaltiger Zinkerze schon vor dem Zink ab. An der Luft stark erhitzt, verbrennt es zu braunem Kadmiumoxyd. Das Hydroxyd, $Cd(OH)_2$, ist in Kali- und Natronlauge unlöslich, wodurch es sich vom Zinkhydroxyd unterscheidet. In Ammoniak löst es sich, aber nicht etwa deshalb, weil es sich dieser Base gegenüber als Säure verhält, sondern weil es mit dem Ammoniak komplexe Verbindungen bildet. Ein gleiches Verhalten gegenüber Ammoniak zeigt auch das Zinkhydroxyd.

Das Sulfid, CdS, wird durch Schwefelwasserstoff aus der Lösung eines Kadmiumsalzes als schön gelber Niederschlag gefällt. Er wird als Malerfarbe (Kadmiumgelb) verwandt und ist in verdünnten Säuren unlöslich, so daß man es ohne Zusatz von essigsaurem Natrium aus-

fallen kann Nur bei einem großen Überschuß an Saure, der deshalb zu vermeiden ist, gilt die Gleichung

$$CdSO_4 + H_2S \rightleftarrows CdS + H_2SO_4$$

In dem Quecksilber, Hg (vom griech Hydrargyrum), lernen wir das einzige bei gewöhnlicher Temperatur flussige Metall kennen Es ist für uns auch noch deshalb merkwürdig, weil uns in ihm zum erstenmal ein Element entgegentritt, das zwei Reihen von Verbindungen mit verschiedenen Wertigkeiten bildet Die eine Reihe leitet sich ab vom Oxydul, Hg_2O, in der das Quecksilber einwertig, die andere vom Oxyd, HgO, in der es zweiwertig ist. Quecksilberverbindungen bezeichnet man meist mit dem lateinischen Namen für Quecksilber „Mercur", und nennt. Mercuroverbindungen die, in denen das Quecksilber einwertig, Mercuriverbindungen solche, in denen es zweiwertig ist So spricht man z. B. vom Mercuronitrat, $HgNO_3$ und vom Mercurinitrat, $Hg(NO_3)_2$ Die Bezeichnungen der Verbindungsreihen mit den Vokalen o und i wird auch bei anderen Elementen gerade so angewandt, und man braucht sich nur ein für allemal zu merken, daß „i" immer die intensiver oxydierte, hohere Stufe bedeutet

Das Quecksilber kommt in der Natur ziemlich selten gediegen, haufiger in Gestalt seines Sulfids HgS („Zinnober") vor Hauptfundstellen für Quecksilbererze sind Idria in Krain, Almaden in Spanien, Kalifornien, Japan und einige Sundainseln Aus dem Zinnober gewinnt man das Metall einfach durch Rösten, wobei der Schwefel zu Schwefeldioxyd verbrannt wird und das Quecksilber abdestilliert Es ist ein flüssiges, silberglanzendes Metall von sehr hohem spez Gew (13,6) Bei — 46° wird es fest, bei + 360° siedet es Jedoch verwandelt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam in einen farblosen, sehr giftigen Dampf In Sauren löst es sich nur langsam, am leichtesten noch in heißer, verdünnter Salpetersaure, auch besitzt es nur eine außerst geringe Neigung, sich zu oxydieren — alles Eigenschaften, die es einem edlen Metall ahnlich machen Das Quecksilber des Handels ist häufig durch Spuren anderer Metalle verunreinigt, die man durch Destillation entfernen kann

Quecksilber wird sehr viel zur Fullung von Barometern und Thermometern, in der Spiegelfabrikation, als Absperrmittel zum Auffangen wasserlöslicher Gase (siehe z B S 35) zur Feuervergoldung sowie zur Extraktion des Goldes aus goldhaltigen Erzen gebraucht Das Quecksilber besitzt namlich die Fahigkeit, viele andere Metalle, z B Gold, Silber, Zink, Kupfer, die Alkalimetalle usw zu losen oder mit ihnen chemische Verbindungen einzugehen Derartige Losungen oder Verbindungen nennt man Amalgame Das Zinnamalgam dient als Spiegelbelag, Natriumamalgam, das bereits bei einem Gehalt von 3 % Natrium

hart ist, entwickelt, in Wasser gebracht, Wasserstoff, und es bildet sich Natronlauge, während metallisches Quecksilber zurückbleibt.

$$2\,HgNa + 2\,H_2O = H_2 + 2\,NaOH + 2\,Hg$$

Wegen seiner Fähigkeit, Wasserstoff freizumachen, braucht man es häufig als starkes Reduktionsmittel. Natrium allein gäbe natürlich genau die gleiche Reaktion. Da sie aber zu heftig verlaufen würde, „verdünnt" man es gewissermaßen mit Quecksilber. Ein Natriumamalgam von der Zusammensetzung Hg_4Na ist krystallinisch.

Das Goldamalgam verwendet man bei der Feuervergoldung. Mit dem Amalgam überzogene Gegenstände werden erhitzt, wodurch das Quecksilber verdampft und das Gold als dünnes Häutchen zurückbleibt. Zinkamalgam braucht man, um die Zinkelektroden galvanischer Elemente gegen zu starke Angriffe der Säure zu schützen, in der sie stehen.

Die einwertigen, also die Mercuroverbindungen, sind nicht sehr beständig und neigen dazu, sich in Mercuriverbindungen zu verwandeln. Dies erklärt sich daraus, daß die normale Wertigkeit der Zink-Quecksilbergruppe die Zweiwertigkeit ist.

Das Mercurooxyd (Quecksilberoxydul), Hg_2O, wird durch Alkalien aus der Lösung eines Mercurosalzes als brauner Niederschlag gefällt. Unter dem Einfluß des Lichtes zerfällt es bereits in Mercurioxyd (Quecksilberoxyd) HgO und Quecksilber.

$$Hg_2O = HgO + Hg$$

Das Mercurochlorid (Quecksilberchlorür), HgCl, heißt auch Kalomel [1]), es bildet ein schweres, weißes Pulver, das beim Übergießen mit Ammoniak augenblicklich tiefschwarz wird. Daher der Name Kalomel. Die Farbenänderung kommt daher, daß sich das Mercurochlorid unter dem Einfluß des Ammoniaks in eine Verbindung von Mercurichlorid und Ammoniak sowie in äußerst fein verteiltes metallisches Quecksilber verwandelt. In Wasser ist Kalomel unlöslich, am Licht färbt er sich schwarz unter Abspaltung von metallischem Quecksilber und Bildung von Mercurichlorid. Man erhält die Verbindung entweder durch Fällen einer Mercuronitratlösung mit Natriumchlorid oder durch Sublimation von Mercurichlorid mit Quecksilber. Das auf nassem Wege dargestellte Präparat („Hydrargyrum chloratum via humida paratum") ist physiologisch wirksamer als das auf trocknem Wege gewonnene („Hydrargyrum chloratum via sicca paratum"). Aus der Dampfdichte des Kalomels geht hervor, daß sein Molekül aus zwei aneinandergelagerten Molekülen HgCl besteht, so daß man eigentlich seine Formel $(HgCl)_2$ oder Hg_2Cl_2 schreiben

[1]) von καλός (kalos), schön, μέλας (melas), schwarz.

müßte (Das gleiche gilt für die übrigen Mercuroverbindungen) Mercurochlorid wird medizinisch viel verwandt

Mercurojodid (Quecksilberjodür), HgJ, ist ein grünes Pulver und zerfällt sehr leicht in Mercurijodid und Quecksilber

Mercuronitrat, $HgNO_3$, bildet weiße Krystalle, die man durch Auflösen von Quecksilber in kalter, verdünnter Salpetersäure erhalten kann Mit Wasser bildet es infolge hydrolytischer Spaltung (siehe S 159) ein gelbes, basisches Nitrat Hg_2OHNO_3

$$\overset{I}{Hg_2}\begin{matrix} \diagup NO_3 \\ \diagdown NO_3 \end{matrix} + H\,OH = \overset{I}{Hg_2}\begin{matrix} \diagup NO_3 \\ \diagdown OH \end{matrix} + HNO_3$$

$$Hg_2(NO_3)_2 + H_2O = Hg_2OHNO_3 + HNO_3$$

Die Mercuriverbindungen sind sämtlich wesentlich beständiger als die Mercuroverbindungen Das Oxyd, HgO, ist ein schweres, scharlachrotes Pulver, das beim Erhitzen in Sauerstoff und Quecksilber zerfällt Ich erhitze in einem Reagenzglas einige Gramm dieser Verbindung. Daran, daß ein glimmender Span entflammt wird, können Sie sehen, daß sich Sauerstoff entwickelt Zugleich färbt sich das Oxyd schwarz, und in dem kälteren Teil des Reagenzglases haben sich Tröpfchen von metallischem Quecksilber angesetzt Dies ist ein schöner analytischer Versuch Umgekehrt kann man das Oxyd auch synthetisch aus seinen Bestandteilen aufbauen Wenn man nämlich Quecksilber genügend lange (mehrere Tage) erhitzt, bedeckt es sich schließlich mit roten Schuppen von Mercurioxyd Sie ersehen daraus, wie schwer Quecksilber sich mit Sauerstoff verbindet Immerhin aber sind wir berechtigt, den Prozeß der Oxydzerlegung durch Hitze durch die Gleichung

$$2\,HgO \rightleftarrows 2\,Hg + O_2$$

als umkehrbar zu bezeichnen Während das rote Quecksilberoxyd krystallinisch ist, erhält man einen Niederschlag von amorphem gelbem Oxyd, wenn man es durch Kali- oder Natronlauge aus der Lösung eines Mercurisalzes fällt Man sollte erwarten, daß bei dem Versetzen einer Mercurisalzlösung mit Natron- oder Kalilauge nicht das Oxyd, sondern das Hydroxyd gefällt wird Daß aber tatsächlich das Oxyd ausfällt, kommt daher, daß das Hydroxyd nicht existenzfähig ist, sondern in statu nascendi sofort wieder in Oxyd und Wasser zerfällt

$$Hg(OH)_2 = HgO + H_2O$$

Die wichtigste Mercuriverbindung ist das Mercurichlorid $HgCl_2$, das auch Sublimat genannt wird, weil es durch Erhitzen eines Gemenges von Natriumchlorid und Mercurisulfat hergestellt wird, wobei dann Mercurichlorid sublimiert

$$2\,NaCl + HgSO_4 = HgCl_2 + Na_2SO_4$$

Sublimat kristallisiert in weißen, rhombischen Prismen und ist in Wasser nur schwer löslich (Bei gewöhnlicher Temperatur 1 Teil in 15 Teilen Wasser.) Auffallend ist das geringe Leitungsvermögen für Elektrizität, das den wässerigen Sublimatlösungen eigen ist. Dies spricht dafür, daß Mercurichlorid in wässeriger Lösung nur wenig dissoziiert ist (siehe S. 46). Sublimat ist ein heftiges Gift und schon in sehr verdünnten Lösungen ein sehr wirksames, viel verwandtes Desinfektionsmittel. Auch zum Haltbarmachen von Holz wird es gebraucht, ähnlich wie Zinkchlorid (siehe S. 178).

Mercurijodid, HgJ_2, erhält man als gelben, aber sofort schon scharlachrot werdenden Niederschlag beim Versetzen einer Mercurisalzlösung mit Jodkalium. In einem Überschuß von Jodkalium ist es leicht löslich (in Wasser nicht). Eine mit Kalilauge versetzte Lösung von Mercurijodid in Jodkalium ist ein sehr empfindliches Reagens auf die geringsten Spuren von Ammoniak, mit dem es einen braunen Niederschlag bildet (Neßlersches Reagens).

Mercurisulfid, HgS, kommt natürlich als Zinnober vor. Künstlich erhält man es als schwarzen Niederschlag, wenn man Schwefelwasserstoff in eine Mercurisalzlösung leitet. Wenn man es sublimiert, geht es in die rote Modifikation über, ebenso wenn man es mit Sulfiden der Alkalien zusammenbringt. In Säuren ist es nur schwer löslich, in verdünnter Salpetersäure, die viele andere Sulfide leicht löst, gar nicht. Hierdurch kann man das Sulfid leicht von anderen trennen.

Mercurisulfat, $HgSO_4$, löst sich in Wasser nicht auf, sondern verwandelt sich in ein basisches Salz. Das gleiche gilt von dem Mercurinitrat, $Hg(NO_3)_2$, das sofort basische Salze bildet, sobald man die salpetersaure Lösung mit Wasser verdünnt.

Die der Zink-Quecksilbergruppe angehörenden Elemente weisen in einigen ihrer Eigenschaften ziemlich stark nach anderen Gruppen hin. Die Fähigkeit des Zinkhydroxyds, sich Basen gegenüber als Säure zu verhalten, läßt sich zum erstenmal bei dem Beryllium nachweisen. Nun finden wir sie bei dem Zink und werden im nächsten Vortrag eine ganze Gruppe von Metallen kennen lernen, für die dieses Verhalten charakteristisch ist. Wir können also in dieser Hinsicht das Beryllium und das Zink etwa als „entfernte Verwandte" dieser im nächsten Vortrag zu besprechenden Metalle bezeichnen. Während auch noch die Feuerbeständigkeit des Zinkoxyds auf die nächste Gruppe hinweist, nimmt gerade hierin das Quecksilber wieder eine wesentlich andere Stellung ein. Sehen wir vom Mercurooxyd als unbeständig ab und betrachten wir die charakteristischere Form des Mercurioxyds, so finden wir auch da, daß es beim Erhitzen seinen Sauerstoff sehr leicht wieder abgibt. Diese geringe Affinität zum Sauerstoff nähert es den Edelmetallen. Die Fähigkeit des Quecksilbers, zwei Reihen

von Verbindungen mit verschiedenen Wertigkeiten zu bilden, weist auch bereits nach später zu besprechenden Gruppen, in denen wir diese Eigenschaft oft wiederfinden werden. Weiterhin können wir die auffallende Tatsache konstatieren, daß in der Zink-Quecksilbergruppe der Schmelz- und Siedepunkt mit steigendem Atomgewicht abnimmt, anstatt, wie gewöhnlich, zu.

Element	Symbol	Atom-gewichte	Spez Gewicht	Schmelz-punkt	Siede-punkt	Wertigkeit
Zink	Zn	65,4	7,0	420°	850°	II
Cadmium	Cd	112,4	8,6	320_0	750°	II
Quecksilber	Hg	200,0	13,6	— 40°	+ 360°	I, II

Vierzehnter Vortrag.

Aluminium — Aktives Aluminium — Thermit — Aluminiumoxyd — Aluminiumhydroxyd — Aluminate — Aluminiumchlorid — Aluminiumsulfat — Alaune — Doppelsalze — Ton — Lehm — Porzellan — Massenwirkungsgesetz — Aluminiumcarbid — Gallium, Indium und Thallium — Seltene Erdmetalle — Geschichtliches — Gruppenubersicht

Wir geraten jetzt in ein Gebiet, bei dem die Einteilung in Gruppen etwas schwierig zu werden beginnt Schon einige Male mußten wir uns sagen, daß es zweifelhaft sei, welchen Platz wir diesem oder jenem Elemente zuweisen sollten, und tatsachlich sind über viele derartige Einreihungsfragen die Meinungen der Gelehrten auch noch durchaus geteilt Wir kommen nun heute zu einer Gruppe, die die „Erdmetalle" umfaßt

Von diesen ist nur eines, allerdings ein typisches Erdmetall, das Aluminium, genau bekannt Sonst gehören zu der Gruppe noch eine große Zahl sehr seltener Elemente, die fast alle noch nicht genau erforscht sind. Ja, bei einzelnen weiß man nicht einmal sicher, ob sie Elemente oder Gemische verschiedener Grundstoffe sind Diese Elemente nennt man die „seltenen Erdmetalle"

Wenden wir uns nun zu dem bekanntesten der Erdmetalle, dem Aluminium Es ist ein sehr leichtes, weißes Metall mit ziemlich großer Neigung zum Sauerstoff Sein spez Gew betragt nur 2,6 An der Luft ist es deshalb bestandig, weil es sich mit einem dunnen Oxydhäutchen überzieht In verdünnter Salzsaure lost es sich zu Chlorid Bei genügend hoher Temperatur verbindet sich Aluminium sehr energisch mit Sauerstoff Hierauf beruht das Goldschmidtsche „Thermitverfahren" zur Darstellung von Metallen aus ihren Oxyden und

zur Erzeugung hoher Temperaturen. Wenn man z. B. Eisenoxyd mit Aluminiumspänen mengt und das Gemisch mit einer „Zündkirsche“ (eine beim Verbrennen hohe Temperatur entwickelnde Masse, die aus sauerstoffreichen Körpern, wie Kaliumchlorat usw. besteht) entflammt, dann entzieht das Aluminium dem Eisenoxyd den Sauerstoff, reduziert es also zu Eisen und wird selbst zu Aluminiumoxyd. Dabei entsteht eine Temperatur von mehreren tausend Grad, so daß das gebildete Eisen sofort flüssig wird. Deshalb läßt sich der „Thermit“, wie das Eisenoxyd-Aluminiumgemenge heißt, auch zum Aneinanderschweißen von Metallstücken verwenden.

Man umgibt die zu schweißende Stelle mit einem Hohlgefäß aus feuerfestem Material (Fig. 56), das mit Thermit gefüllt ist, und bringt den Inhalt mit einer Zündkirsche zur Entflammung. Das Verfahren wird viel zum Verschweißen von Eisenbahn- und Trambahnschienen verwandt. — Selbstverständlich können auch andere Metalle (z. B. Chrom, Mangan, Nickel) mittels der Thermitreaktion gewonnen werden.

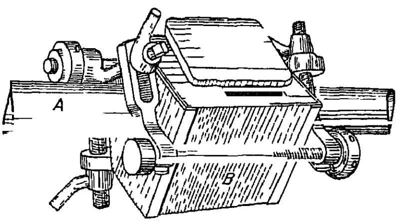


Fig. 56
Schweißen eines Rohrs mit Thermit

Das Aluminium kommt sehr verbreitet und in großen Mengen vor, jedoch nicht gediegen, sondern nur in Form seiner Verbindungen. Wichtige Aluminiumverbindungen sind vor allem die verschiedenen Sorten von Aluminiumsilikaten, die als Tonerde (Lehm), Kaolin oder Porzellanerde weit verbreitet sind. Häufig vorkommende Mineralien wie Glimmer und Feldspat enthalten Aluminium als wesentlichen Bestandteil, ebenso verschiedene Edelsteine wie Rubin, Korund und Saphir, die aus reinem Aluminiumoxyd bestehen, das durch Spuren anderer Metalloxyde gefärbt ist. (Vgl. hierzu bei Borax, S. 134.)

Das Metall wurde zuerst von Wöhler 1827 dargestellt. Er erhielt es aber nur in ganz geringen Mengen, und niemand dachte daran, daß dem Aluminium eine große Zukunft beschieden sein könne. Nachdem sich aber die Herstellungsverfahren so verbessert hatten, daß der Preis für das Kilogramm von mehreren Tausend auf einige Mark sank (1855 kostete das Kilo 2400, 1905 dagegen 2,50 M), wurde es bald zu den mannigfachsten Zwecken verwendet. Wegen seiner Leichtigkeit stellt man viele Gebrauchsgegenstände (Helme, Trinkbecher, Kochgeschirre, Schlüssel, Teile von physikal. Apparaten usw.) aus ihm her. Leider ist das Metall zu weich und zu wenig widerstandsfähig gegen Zug und Druck, als daß es jemals das Eisen ersetzen könnte, was man anfänglich wohl geglaubt hatte. Der Schmelzpunkt des Aluminiums liegt

auch ziemlich niedrig — schon bei 700°, was seine Verwendbarkeit in der Technik natürlich ebenfalls beeinträchtigt

Man gewinnt das Metall jetzt ausschließlich durch Elektrolyse einer Lösung von Tonerde in geschmolzenem Kryolith (ein aus Natrium- und Aluminiumfluorid bestehendes Mineral) Die zum Schmelzen notwendige Temperatur wird durch den elektrischen Strom selbst hervorgebracht, und damit das Verfahren lohnend wird, verwendet man Ströme von ganz ungeheurer Stärke (4000—13 000 Ampère bei 12—15 Volt Spannung) Solche riesige Energiemengen lassen sich nur dann vorteilhaft gewinnen, wenn man große Wasserkräfte benutzen kann (Niagarafälle, Rheinfall bei Schaffhausen)

Früher stellte man Aluminium durch Reduktion seines Chlorides mit Natrium her (Wöhler, Deville)

Die außerordentliche Kraft, mit der das Aluminium den Sauerstoff festhält (wir haben ja gesehen, welche Energiemengen man aufwenden muß, um es aus seinem Oxyd abzuscheiden, und wie gewaltsam es den Sauerstoff bei der Thermitreaktion an sich reißt), läßt vermuten, daß dem Aluminiumatom eine große chemische Energie innewohnen müsse Das ist auch so Für gewöhnlich merkt man nur deshalb nichts davon, weil das Aluminium stets mit einem dünnen Oxydhäutchen überzogen ist. Sobald man dieses auf irgendeine Weise zerstört, ist das „passive Aluminium" von früher nicht mehr wiederzuerkennen. Es ist nun außerordentlich reaktionsfähig geworden und zersetzt z B Wasser beinahe so heftig wie ein Alkalimetall, weshalb solches „aktives Aluminium" auch unter Petroleum aufbewahrt werden muß.

Aluminiumoxyd (Tonerde) hat, da Aluminium dreiwertig ist, die Formel Al_2O_3 Es kommt krystallisiert als Rubin und Saphir vor (siehe S. 185) Auch Korund, der wegen seiner Härte als Schleifmittel gebraucht wird, ist krystallisierte Tonerde Körniger Korund heißt Schmirgel Tonerde ist in amorphem Zustand ein weißes, leichtes, in Wasser unlösliches Pulver, das nur im Knallgasgebläse geschmolzen werden kann. In Säuren ist sie löslich, wenn man sie aber glüht, büßt sie ihre Löslichkeit vollkommen ein Man muß sie dann „aufschließen" (siehe S 164), indem man sie mit saurem Kaliumsulfat schmilzt, wodurch sie in lösliches Sulfat verwandelt wird

Das Aluminiumhydroxyd, $Al(OH)_3$, bildet eine durchscheinende, gallertartige Masse, die aus der Lösung eines Aluminiumsalzes auf Zusatz eines Alkalihydroxyds ausfällt, z B

$$Al_2(SO_4)_3 + 6\,NaOH = 2\,Al(OH)_3 + 3\,Na_2SO_4$$

In einem Überschuß von Lauge löst es sich wieder zu dem entsprechenden „Aluminat", dem Salz einer hypothetischen Aluminiumsäure Z. B

$$Al(OH)_3 + 3\,NaOH = Na_3AlO_3 + 3\,H_2O$$

In Ionengleichungen

$$3H + AlO_3''' + 3Na + 3OH' = Na_3AlO_3 + 3H_2O$$

In 3 H und den „Säurerest" der hypothet. Aluminiumsäure dissoziiertes Aluminiumhydroxyd	+	3 Natronlauge	=	Natriumaluminat + 3 Wasser
$Al(OH)_3$	+	$3\,NaOH$	=	

(Siehe S. 178.) Man kann die Aluminate auch direkt durch Auflösen des Metalls in der entsprechenden Lauge erhalten, wobei sie sich unter Freiwerden von Wasserstoff bilden, z. B.

$$2\,Al + 6\,NaOH = 2\,Na_3AlO_3 + 3\,H_2$$

Einfacher geschrieben

$$Al + 3\,NaOH = Na_3AlO_3 + 3\,H,$$

man muß sich dann nur daran erinnern, daß das Molekül Wasserstoff aus einem Doppelatom besteht, also diese vereinfachte Formel nicht ganz den Tatsachen entspricht (siehe S. 33).

Wenn man das Aluminiumhydroxyd erhitzt, verwandelt es sich in reine Tonerde. Diese Reaktion ist charakteristisch für die Erdmetalle.

Aluminiumchlorid, $AlCl_3$, ist in reinem, wasserfreiem Zustand eine weiße, kristallinische Masse. Wenn man Aluminiumhydroxyd in Salzsäure löst, dann erhält man zerfließliche Kristalle von wasserhaltigem Aluminiumchlorid. Die wasserfreie Form ist nur schwierig zu erhalten, am besten so, daß man Aluminium oder ein Gemisch von Aluminiumoxyd und Kohle in einem Strom von Chlorgas stark erhitzt, wobei dann wasserfreies Chlorid sublimiert. Es wird in der organischen Chemie viel gebraucht.

Aluminiumsulfat, $Al_2(SO_4)_3$, erhält man, wenn man Tonerde längere Zeit mit konzentrierter Schwefelsäure kocht, oder wenn man Aluminiumhydroxyd in Schwefelsäure löst. Es bildet weiße undurchsichtige Kristalle, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind. Es wird in der Technik zu verschiedenen Zwecken (als Beize, zum „Leimen" von Papier) gebraucht. — Aluminiumsulfat bildet mit den Sulfaten einwertiger Metalle, namentlich der Alkalimetalle, sehr gut in Oktaedern kristallisierende Doppelverbindungen, die man mit dem Namen „Alaune" bezeichnet. Am längsten bekannt ist das Kalium-Aluminiumsulfat, der Kalialaun oder „Alaun" schlechthin. Er kristallisiert in schönen weißen Oktaedern, wenn man Lösungen von Kalium- und Aluminiumsulfat im richtigen Verhältnis mischt. Seine Kristalle enthalten 24 Moleküle Kristallwasser, so daß seine vollständige Formel lautet

$$Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 + 24\,H_2O$$

Man kann die Formel des Alauns auch vereinfachen $Al_2(SO_4)_3$ $K_2SO_4 + 24\,H_2O$ gibt $Al_2K_2(SO_4)_4 + 24\,H_2O$, und diesen Ausdruck kann man noch durch 2 dividieren, wobei man erhalt

$$AlK(SO_4)_2 + 12\,H_2O$$

Diese vereinfachte Alaunformel (die aber nur die Zusammensetzung eines halben Moleküls Alaun angibt) findet man haufig. Wir wollen die erste, genauere und übersichtlichere, beibehalten In einer Allgemeinformel, in der M ein einwertiges und R ein dreiwertiges Metall bedeutet, laßt sie sich auch so schreiben

$$M_2SO_4 \quad R_2(SO_4)_3 + 24\,H_2O$$

M kann sein Kalium, Natrium, Ammonium, Casium, Rubidium usw R ist in den meisten Fallen Aluminium, kann aber auch Eisen oder Chrom sein Man gelangt so schließlich zu Alaunen, die mit den eigentlichen, sich vom Aluminiumsulfat ableitenden gar nichts mehr zu tun haben, weil sie überhaupt kein Aluminium mehr enthalten, wie z B der Kalium-Chromalaun, bei dem M Kalium und R das dreiwertige Chrom ist Er hat die Formel:

$$K_2SO_4 \quad Cr_2(SO_4)_3 + 24\,H_2O,$$

enthalt also, wie Sie sehen, keine Spur Aluminium Aber trotzdem besitzt er die typischen Eigenschaften der Alaune er krystallisiert leicht in Oktaedern und bindet 24 Molekule Krystallwasser Wir haben uns nun noch daruber klar zu werden, warum wir in der Alaunformel zwischen die beiden Sulfate einen Punkt und nicht, wie gewohnlich ein Pluszeichen gesetzt haben Sehr einfach Ein Pluszeichen würde gar nichts weiter bedeuten als eine Mischung der beiden Sulfate Der Punkt (also das Multiplikationszeichen) deutet an, daß sie miteinander in chemische Reaktion getreten sind Es hat sich ein neuer Körper gebildet, der aber in seinen Lösungen in die Ionen seiner beiden Komponenten, also in M, R und SO_4'' dissoziiert ist Wir haben hier den wesentlichen Unterschied von anderen Doppelverbindungen, wie z B. der Kieselfluorwasserstoffsaure, die wir bereits als „komplexe" Verbindungen kennen gelernt haben (siehe S 132) Diese Silicium und Fluor enthaltende Saure H_2SiF_6 ist nicht etwa auch in die Ionen dieser Komponenten, also in Si-, F- und H-Ionen dissoziiert, sondern wir haben ein aus Si und F zusammengesetztes komplexes Ion $[SiF_6]''$ kennen gelernt, in dem sich weder Fluor noch Silicium nachweisen laßt, wenn man nicht das komplexe Ion dadurch in zwei gewohnliche Ionen verwandelt, daß man den in der Formel durch die eckige Klammer angedeuteten chemischen Zusammenhang zerstört Wahrend also Kieselfluorwasserstoffsaure nicht die Reaktionen ihrer Komponenten gibt, weil sie nicht in deren Ionen, sondern in neue,

komplexe Ionen dissoziiert ist, tun das die Alaune [1]) ja. Man nennt derartige Körper „Doppelsalze“. Zwischen komplexen und Doppelverbindungen bestehen mitunter Übergänge. Man kennt z. B. Salze, die zum Teil in die ursprünglichen, zum Teil in komplexe Ionen dissoziieren.

Mit den Kieselsäuren (siehe S. 131) bildet das Aluminium verschiedene Silikate, die man unter dem Namen „Ton“ (nicht Tonerde, denn das ist Aluminiumoxyd) zusammenfaßt. Als wichtiges aluminiumsilikathaltiges Mineral lernten wir bereits den gewöhnlichen Kalifeldspat kennen (siehe S. 155). Durch die Verwitterung des Feldspates entsteht dann der Ton, der je nach seiner Reinheit Kaolin (Porzellanton) oder Lehm genannt wird. Kaolin dient zur Herstellung feinen Porzellans, unreinerer Ton zur Anfertigung gewöhnlicher, sog. irdener Töpferwaren. Das billigste Material heißt auch Steingut. Ton ist, wenn man ihn mit Wasser befeuchtet, knetbar, weshalb er zum Modellieren gebraucht wird. Laßt man aus solchem plastischen Ton geformte Gegenstände trocknen und erhitzt sie, dann werden sie porös und hart. Diesen Vorgang bezeichnet man als das „Brennen“ des Tons. Ziegel und Backsteine bestehen aus gebranntem Lehm.

Porzellanwaren werden aus Kaolin geformt und gebrannt. Um ihnen die Porosität zu nehmen, versieht man sie mit einem glänzenden Überzug (Glasur), der meist aus geschmolzenem Aluminiumsilikat (Feldspat) besteht. Bisweilen erzeugt man die Glasur auch dadurch, daß man Kochsalz in die Öfen wirft, in denen das Porzellan gebrannt wird. Durch die Einwirkung des aus dem Ton beim Brennen entweichenden Wasserdampfs entsteht aus dem Chlornatrium Salzsäure und Natronlauge, die mit dem Ton ein Doppelsilikat von Natrium und Aluminium bildet. Die Salzsäure entweicht als Gas. Diese „Salzglasur“ wird hauptsächlich bei der Herstellung der Steingutwaren angewandt. Unglasiertes Porzellan heißt Biskuitporzellan.

Wenn man ein Gemisch von Ton, Soda nud Schwefel unter Luftabschluß erhitzt, erhält man den als Ultramarin bekannten blauen Farbstoff. Durch Änderung der Mengenverhältnisse der einzelnen Stoffe kann man auch andersfarbige Ultramarine herstellen. Aluminiumoxyd, das mit Kobaltnitrat befeuchtet und geglüht wird, gibt ebenfalls eine blaue Masse (Thenards Blau, Kobaltultramarin). (Siehe auch bei Zink S. 179.)

Wir haben schließlich noch die merkwürdige Tatsache zu erwähnen, daß weder durch Schwefelwasserstoff noch durch Alkalisulfide, wie Schwefelammonium, das Aluminium aus den Lösungen seiner Salze als Sulfid gefällt werden kann. Das kommt daher, daß das Alu-

[1]) Von Alaun, lat. Alumen, hat das Aluminium seinen Namen.

miniumsulfid, Al_2S_3, sehr unbeständig ist und schon durch feuchte Luft in Hydroxyd und Schwefelwasserstoff zerlegt wird. Entweder fällt es also überhaupt nicht aus (wie z. B. bei dem Einleiten von Schwefelwasserstoff), weil der Prozeß vollkommen umkehrbar ist

$$2\,AlCl_3 + 3\,H_2S \rightleftarrows Al_2S_3 + 6\,HCl,$$

oder es wird das entstehende Sulfid sofort hydrolytisch in Hydroxyd und Schwefelwasserstoff gespalten, so daß tatsächlich Hydroxyd ausfällt, z. B.

$$\text{I.}\quad 2\,AlCl_3 + 3\,(NH_4)_2S + 6\,H_2O = 6\,NH_4Cl + Al_2S_3 + 6\,H_2O,$$
$$\text{II.}\quad Al_2S_3 + 6\,H_2O = 2\,Al(OH)_3 + 3\,H_2S.$$

Dies zeigt, daß das Aluminium nur schwach basisch ist, da bereits die Eigendissoziation des Wassers in $H^{\cdot}$ und OH' ausreicht, die wenigen von dem Aluminiumsulfid herrührenden $Al^{\cdots}$-Ionen in undissoziiertes $Al(OH)_3$ überzuführen:

$$\underbrace{2\,Al^{\cdots} + 3\,S''}_{\text{Dissoziiertes } Al_2S_3} + \underbrace{6\,H^{\cdot} + 6\,OH'}_{\text{Dissoziiertes } H_2O} = 2\,Al(OH)_3 + 3\,H_2S$$

Hierbei ist nur noch nicht erklärt, warum überhaupt meßbare Mengen von Aluminiumhydroxyd ausfallen, wenn nur so außerordentlich wenig freie $Al^{\cdots}$-Ionen, die in $Al(OH)_3$ übergeführt werden können, vorhanden sind, denn einige wenige Ionen sind ja natürlich nicht nachweisbar. Das kommt daher, daß der Dissoziationsgrad einer Verbindung immer konstant bleibt. Ein Beispiel wird Ihnen das sofort klar machen. Nehmen wir an, der Dissoziationsgrad des Aluminiumsulfids betrage 0,2 %, es seien also von 1000 Molekülen Aluminiumsulfid 2 in 2 $Al^{\cdots}$ und 3 S'' gespalten. Sobald nun aber diese beiden $Al^{\cdots}$-Ionen dadurch beiseite geschafft worden sind, daß sie sich mit den paar gerade vorhandenen OH'-Ionen zu $Al(OH)_3$ verbunden haben, dann ist wieder Platz für zwei weitere $Al^{\cdots}$-Ionen und für neue OH'-Ionen — und so geht das weiter, bis alles Aluminiumsulfid in Hydroxyd und Schwefelwasserstoff gespalten ist. Praktisch verläuft diese Reaktion natürlich mit äußerster Schnelligkeit, so daß sie uns als momentaner Vorgang erscheint. Sie haben hier ein Beispiel dafür, wie wichtig es für den Verlauf gewisser Reaktionen ist, daß die bei ihnen entstehenden Reaktionsprodukte fortgeschafft werden, damit für neue Ionen, die dann wieder miteinander reagieren können, Platz gemacht wird. (Wir wissen ja, daß sich alle chemischen Umsetzungen nie zwischen den betreffenden Stoffen, sondern zwischen deren Ionen abspielen. Siehe S. 50.) Die Erkenntnis, daß die Anzahl der in einer Lösung vorhandenen Ionen bestimmter Art unter Umständen davon abhängen kann, wie viele Ionen derselben oder ähnlicher Gattung bereits in der Lösung vorhanden sind, ist zu einer grundlegenden Entdeckung für die theoretische

und praktische Chemie geworden. Wir können hier nicht genau auf diese Fragen eingehen, dazu ist der Gegenstand zu kompliziert. Um Ihnen nur einen ungefähren Begriff von den Dingen zu geben, um die es sich da handelt, wollen wir uns ganz kurz und grob so ausdrücken: In jeder Lösung ist nur Platz für eine gewisse Anzahl gleichartiger oder einander in ihrem elektrischen Verhalten ähnlicher Ionen. Habe ich z. B. in einer Lösung viele OH′-Ionen und ich gebe noch einen Stoff zu, der ebenfalls OH′-Ionen bildet, dann kann ich — natürlich nur unter speziellen Bedingungen — einer Anzahl der ersten OH′-Ionen einfach den Platz wegnehmen. Sie müssen, da kein Raum mehr für sie da ist, wieder mit der entsprechenden Anzahl der zu ihnen gehörenden elektropositiven Ionen zu dem ursprünglichen, undissoziierten Körper zusammentreten. Man nennt das „die Ionisation eines Stoffes zurückdrängen" durch Zufügung gleichartiger oder ähnlicher Ionen. Zwischen den Mengen der in einer Lösung existenzfähigen Ionen verschiedener Stoffe bestehen ganz bestimmte mathematische Beziehungen, die ihren Ausdruck finden in verschiedenen Gesetzen, wie z. B. dem „Massenwirkungsgesetz" von Guldberg und Waage. Dieses Gesetz gestattet, genau zu berechnen, unter welchen Umständen und mit welchen Mengen eine gegebene Reaktion am vollständigsten verläuft, so daß es für die technische Chemie von der größten Bedeutung ist.

Aluminiumcarbid Al_4C_3, entsteht bei der Herstellung des Aluminiums auf elektrischem Wege. Mit Wasser entwickelt es Methan

$$Al_4C_3 + 12\,H_2O = 3\,CH_4 + 4\,Al(OH)_3$$

(Unterschied von Calciumcarbid siehe S. 173.)

Wir haben nun zunächst noch eine Art Untergruppe von 3 Metallen zu betrachten, die in einigen wesentlichen Punkten dem Aluminium sehr ähnlich sind. Diese äußerst seltenen Elemente heißen Gallium, Indium und Thallium. Sie wurden alle drei durch die Spektralanalyse entdeckt, und die beiden letzten haben ihre Namen von der Farbe ihrer charakteristischen Spektrallinien: Indium gibt eine indigoblaue, Thallium [1]) eine leuchtend grüne Linie. Gleich dem Aluminium sind diese Metalle dreiwertig und haben die Fähigkeit, Alaune zu bilden. Ihre Hydroxyde lösen sich ebenfalls in einem Überschuß von Alkali. Während Gallium einen außerordentlich niedrigen Schmelzpunkt (30°) hat, ist er beim Indium 176° und beim Thallium 290°. Das spez. Gew. der Metalle ist im Gegensatz zum Aluminium ziemlich hoch. Es liegt zwischen 5,9 für Gallium und 11,8 für Thallium. Während das Aluminium ausschließlich dreiwertig vorkommt, besitzen die Metalle Gallium, Indium und Thallium die Fähigkeit, auch in niedrigeren Wertigkeiten aufzutreten. Bei den ersten beiden Elementen sind die

[1]) Von θαλλός (thallos), der grüne Zweig.

dreiwertigen Verbindungen die beständigsten, beim Thallium dagegen sind die dreiwertigen Verbindungen gleichsam „Überbleibsel“ von seinen Verwandten In seinen beständigen Verbindungen ist es einwertig

An das Aluminium schließt sich weiterhin noch eine ganze Reihe von Elementen an, die man als „seltene Erdmetalle“ bezeichnet, weil sie sämtlich die Fähigkeit haben, beim Erhitzen ihrer Hydroxyde erdige Oxyde zu hinterlassen (siehe S 168) Die seltenen Erdmetalle ähneln sich sehr in ihren Eigenschaften, kommen meist zu mehreren gemeinsam und nur in geringen Mengen vor und sind sehr schwer voneinander zu trennen Daher kommt es, daß man bei einigen gar nicht sicher weiß, ob es eigentlich Elemente oder Gemische[1]) verschiedener Grundstoffe sind. Physikalische Konstanten wie spez Gew usw. sind meist nur ungenau bekannt, so daß wir sagen können, daß das Gebiet der seltenen Erden noch ein ziemlich dunkles Stück der chemischen Forschung ist Die Namen der hauptsächlichsten hierher gehörenden Elemente sind

Cer		Ytterbium	
Lanthan		Erbium	
Samarium	Cergruppe	Terbium	
Praseodym		Yttrium	
Neodym		Europium ?	Yttriumgruppe
		Dysprosium ?	
		Holmium	
		Gadolinium	
		Thulium	

Die Elemente kommen meist in seltenen grönländischen und schwedischen Mineralien vor, z B. im Euxenit, Gadolinit, Cerit, (der auch das Aluminiumähnliche Element Scandium enthält) usw Sie sind fast immer dreiwertig, erinnern also auch hierin an das Aluminium. Ferner kennt man noch drei vierwertige Erdmetalle Titan, Zirkonium und Thorium Titan und Zirkonium haben säurebildende Oxyde, verhalten sich also wie vierwertige Metalloide, was sie an die Kohlenstoff-Siliciumgruppe anreiht. Das Thorium dagegen bildet nur basische Oxyde — Das Cer- und Thoroxyd findet eine ausgedehnte Verwendung zur Herstellung der Auerschen Glühstrümpfe Man tränkt einen Strumpf aus Baumwollgewebe mit einer Lösung von Cer- und Thornitrat Wird dann der Strumpf „abgebrannt“, so bleibt ein Gerippe aus Cer- und Thoroxyd zurück, das, durch einen Bunsenbrenner erhitzt, ein sehr intensives Licht ausstrahlt — Eine Legierung von Cer und

[1]) Vgl Anmerkung auf S 446

Eisen gibt leicht Funken, wenn sie mit einem Stahl geschlagen wird („Cereisenfeuerzeuge").

Durch die Glühstrumpfindustrie ist die Nachfrage nach Cer- und Thormineralien erheblich gewachsen. Es wurde eifrig nach neuen Quellen für diese wertvollen Stoffe gesucht, und man fand in dem aus Amerika kommenden **Monazitsand** ein ergiebiges Lager von Ausgangsmaterial zur Gewinnung dieser Verbindungen.

Bezeichneten wir eben die vierwertigen Erdmetalle Titan, Zirkon und Thor als Anhängsel der Kohlenstoffgruppe, so können wir die fünfwertigen Elemente **Vanadium**, **Niobium** (auch Kolumbium genannt) und **Tantal** auch als Anhängsel der Stickstoff-Phosphorgruppe betrachten. Gleich dem Stickstoff bilden sie eine ganze Reihe von Oxyden, haben aber auch die Fähigkeit, Alaune zu bilden, was wieder an die Erdmetalle erinnert. Das Tantal wird jetzt zur Herstellung der Glühfäden in der „Tantallampe" gebraucht.

Sie sehen, ein wie großes Gebiet wir hier mit wenigen Worten gestreift haben, und wie lückenhaft hier unsere Systematik wird. Während die dreiwertigen dieser seltenen Elemente noch ausgesprochene Erdmetalle sind, wird der Zusammenhang mit diesen bei den vier- und fünfwertigen immer geringer. Wir haben wieder Untergruppen vor uns, die uns teilweise an Metalloide erinnern und uns wieder von neuem die Erscheinung zeigen, daß in derartigen Elementfamilien mit steigendem Atomgewicht das chemische Verhalten vom Metalloid über Metalloid-Metall (amphoteres Verhalten, siehe z. B. S. 178) zum Metall läuft.

Die Entdeckung der eigentlichen seltenen Erden geht aus von einem Hauptmann **Arrhenius**, der 1788 in dem schwedischen Ort Ytterby ein neues Mineral fand, Ytterbit genannt. Dieser Ytterbit wurde 1794 von einem Prof. **Gadolin** untersucht, der in dem Mineral das Oxyd eines neuen Metalls, das er Yttrium benannte, fand. Daraufhin wurde der Ytterbit dem Entdecker des Yttriums zu Ehren Gadolinit genannt. Das Ceroxyd wurde von **Klaproth** 1804 in einem anderen schwedischen Mineral gefunden. Seinen Namen erhielt es nach dem damals gerade entdeckten Planeten Ceres. Bald fand man aber (**Mosander** 1826), daß in dem Ceroxyd noch ein anderes Metall stecke, das man, weil es so lange versteckt geblieben war, Lanthan [1]) nannte. Aber sogar aus dem Lanthan wurde noch ein neues Element isoliert (**Mosander** 1841), das „Didym" [2]), das „Zwilling" des Lanthans getauft wurde. 1885 zerlegte **Auer v. Welsbach** das Didym abermals in zwei neue Elemente, die er Praseodym [3]) und Neodym nannte.

---

[1]) λανθάνειν (lanthanein), verborgen sein.

[2]) δίδυμοι (didymoi), die Zwillinge.

[3]) πράσεος (praseos), lauchgrün — nach der grünen Farbe der Praseodymsalze.

Element	Symbol	Atomgew	Spez. Gew	Eigenschaften	Wertigkeit	Vorkommen	Schmelzpunkt	Gruppenzugehörigkeit, Chem Charakter
Aluminium	Al	27,1	2,58	Weißes Metall	III	Sehr häufig im Ton, Lehm, Feldspat usw.	660°	Typisches Erdmetall Hydroxyd amphoter
Gallium	Ga	69,9	5,9	Weißes Metall	III (II)	Sehr selten in Zinkblenden	30°	Fähigkeit, Alaune z bilden, Erdmetall
Indium	In	115	7,4	Weißglänzendes Metall	III (I, II)	,,	176°	,,
Thallium	Te	204,1	11,8	Bläulichweißes Metall	I (III)	Selten in Eisen- u Kupferkiesen	290°	Bildet ebenfalls noch Alaune
Cer	Ce	140,2	6,7	Eisenähnliches Metall	III (IV)	Nicht sehr häufig im Monazitsand	850°	Erdmetall
Lanthan	La	138,9	6,0	,,	III	,,	—	,,
Samarium	Sa	150,3	7,8	—	III	,,	—	,,
Praseodym	Pr	140,5	6,4	—	III	,,	—	Erdmetall Salze meist lauchgrün
Neodym	Nd	143,6	—	—	III	,,	—	Erdmetall. Salze meist blau
Ytterbium	Yb	173,0	—	—	III	In seltenen Mineralien Euxenit, Gadolinit usw	—	Erdmetall. Salze schmecken süß, v Auer zerlegt in Aldebaranium u Cassiopeium
Erbium	Er	166	—	—	III	,,	—	Erdmetall
Terbium	Tb	160	—	—	III	,,	—	,,
Yttrium	Y	89	—	—	III	,,	—	,,
Europium	Eu	152?	—	—	III?	,,	—	,,
Dysprosium	Dy	—	—	—	III?	,,	—	,,
Holmium	Ho	—	—	—	III?	,,	—	,,
Gadolinium	Gd	156?	—	—	III?	,,	—	,,
Thulium	Tu	171?	—	—	III?	,,	—	,,
Titan	Ti	48 1	4,8	Weißes Metall	IV (II, III)	In den Mineralien Rutil, Anatas, Brookit	Sehr hoch	Verwandter d Kohlenstoffgruppe Metalloidcharakter
Zirkonium	Zr	90,6	4,1	Metallglänzende Blättchen Amorph schwarzes Pulver	IV	Als Silikat. Zirkon, $ZrSiO_4$	,,	,,
Thorium	Th	232,5	11,0	Amorph schwarzes Pulver	IV	Im Monazitsand	,,	Verwandter d Kohlenstoffgruppe Metallcharakter
Vanadium	V	51,2	5,5	Silberglänzendes Melall	V (III)	In seltenen Mineralien	1650°	Verwandter der Stickstoffgruppe Bildet Alaune Säurebildend
Niobium	Nb	94	7,6	Stahlgraues Metall	V (III)	,,	1950°	,,
Tantal	Ta	183	16,6	Eisengraues Metall	V	,,	etwa 2300°	,,

Ich erwähne das alles, um Ihnen einen kleinen Begriff von der fast unglaublichen Ineinanderschachtelung dieser Elemente zu geben.

Charakteristisch für die meisten Salze der seltenen Erdmetalle sind ihre „Absorptionsspektren“, die man erhält, wenn man Sonnenlicht, bevor es in den Spektralapparat gelangt, eine Lösung der betreffenden Salze passieren läßt. Dabei werden dann bestimmte, in dem Sonnenlicht enthaltene Farben von der Lösung verschluckt (absorbiert), so daß an der entsprechenden Stelle im Spektrum mehr oder weniger breite, dunkele Bänder (Absorptionsbänder) entstehen (siehe Spektraltafel). Je nachdem die Lösung mehr oder weniger konzentriert ist, ändert sich die Breite der Bänder etwas. Zum Schluß gebe ich Ihnen noch eine möglichst genaue Übersicht über sämtliche in diesem Vortrag behandelten Elemente (s. S. 194).

Fünfzehnter Vortrag.

Eisen — Hochofen — Bessemerprozeß — Puddelverfahren — Siemens-Martin-Prozeß — Stahl — Zementstahl — Tiegelgußstahl — Passives Eisen — Eisenoxyde — Eisenhydroxyde — Eisensulfide — Eisenchloride — Eisensulfate — Mohrsches Salz — Eisencarbonat — Eisensäure — Ferro- und Ferricyanwasserstoff — Berlinerblau — Eisenrhodanide — Eisenkohlenoxydverbindungen — Kobalt — Kobaltoxyde — Kobalthydroxyde — Kobaltochlorid — Kobaltonitrat — Kobaltosulfid — Kobaltammoniakbasen — Nickel — Nickeloxyde — Nickelhydroxyde — Nickelchlorid — Nickelnitrat — Nickelsulfat — Nickelsulfid — Nickeltetracarbonyl — Mangan — Manganoxyde — Manganhydroxyde — Manganosalze — Manganisalze — Weldonsches Regenerationsverfahren — Mangansäure — Übermangansäure — Chrom — Chromoxyde — Chromhydroxyde — Chromchloride — Chromisulfat — Chromalaun — Chromsäure — Dichromsäure — Überchromsäuren — Molybdan — Molybdanoxyde — Molybdansäure — Molybdanpentachlorid — Wolfram — Wolframtrioxyd — Wolframsäure — Uran — Urantrioxyd — Uransäure — Uranylsalze — Gruppenübersicht

Der Gruppe von Elementen, die wir heute zu besprechen haben, gehört das wichtigste aller Metalle, das Eisen an. Zu derselben Gruppe können ferner noch gezählt werden die Metalle Nickel, Kobalt, Mangan, Chrom, Molybdan, Wolfram und Uran.

Das Eisen ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt. In den Meteorsteinen kommt es in gediegenem Zustand vor, sonst findet man es reichlich in Form verschiedener Oxyde (Fe_3O_4 Magneteisenstein, Fe_2O_3 Roteisenstein), seines Sulfids (FeS_2 Pyrit, Eisenkies) und Carbonats ($FeCO_3$ Eisenspat). Die Gewinnung des Eisens aus seinen Erzen ist je nach dem vorliegenden Ausgangsmaterial und der Eisensorte die man erhalten will verschieden. Das Prinzip aller Methoden ist, die

Eisenerze durch Rösten in Ferrioxyd, Fe_2O_3, überzuführen und dieses dann durch Kohlenoxyd zu reduzieren Dazu dient der Hochofen

In einem aus feuerfestem Material gemauerten Schacht (Fig 57) werden abwechselnd Schichten von geröstetem Eisenerz und Koks (siehe S 115) aufgeschichtet, der Koks in Brand gesetzt und durch ein starkes Gebläse bei A Luft zugeführt Durch die Verbrennung des Koks entsteht Kohlenoxyd, das das Ferrioxyd zu Metall reduziert:

$$Fe_2O_3 + 3\,CO = 2\,Fe + 3\,CO_2$$

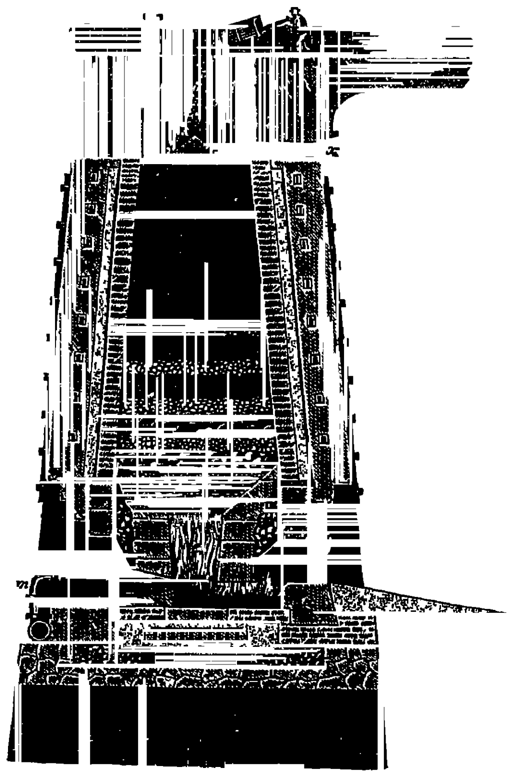


Fig 57
Hochofen

Das gebildete Eisen schmilzt und sammelt sich in dem unteren Teil des Ofens bei n an, von wo es direkt in Formen abgelassen werden kann

Das so erhaltene Roheisen ist noch mit Silicium, Phosphor und Kohlenstoff verunreinigt Diese Beimengungen müssen noch oxydiert (= verbrannt) werden, und das geschieht jetzt meist nach dem Bessemerprozeß Das flüssige Roheisen wird in riesige, birnförmige Gefäße aus feuerfestem Material („Konverter") (Fig 58) gefüllt, und durch das geschmolzene Metall wird Luft gepreßt

Dadurch wird der Kohlenstoff und das Silicium verbrannt Um auch noch den Phosphor zu entfernen, kleidet man nach dem Vorschlag des Amerikaners Thomas die Innenwand des Konverters mit alkalischen, feuerfesten Materialien (Kalkstein) aus Dann wird die bei der Oxydation entstehende Phosphorsäure an das basische Material gebunden, und dieses gelangt dann in gemahlenem Zustand unter dem Namen Thomasschlacke als wertvolles Düngemittel in den Handel (Thomaskonverter oder basischer Konverter) (Fig 59)

Ebenfalls auf der Oxydation der Verunreinigungen beruht das „Puddelverfahren“. Das Roheisen kommt in geschmolzenem Zustand mit dem bei der Verbrennung des Heizmaterials gebildeten Kohlenoxyd in Berührung. Zur Beförderung der Oxydation durch den Luftsauerstoff wird die geschmolzene Masse beständig umgerührt („gepuddelt“).

Diese auf Oxydation beruhenden Reinigungsprozesse heißen „Frischprozesse“ zum Unterschied von dem „Siemens-Martin-Prozeß“, bei dem die Oxydation durch Zufügung von Eisenoxyd zu dem geschmolzenen Roheisen bewirkt wird.

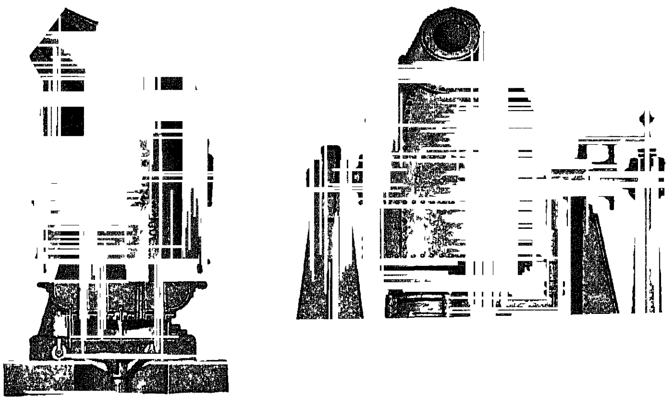


Fig. [illegible]
Bessemerbirne. (Längsschnitt und Vorderansicht.)

Jedes technisch gebrauchte Eisen enthält immer noch wechselnde Mengen von Kohlenstoff. Man unterscheidet danach:

Roh- oder Gußeisen mit 3—5 % Kohlenstoff (außerdem noch Mangan, Phosphor, Silicium). Es ist sehr spröde (deshalb Vorsicht mit dem Anlehnen an gußeiserne Geländer!), schmilzt, ohne vorher weich zu werden und ist infolgedessen nicht schmiedbar. Wenn in dem Gußeisen ein Teil des Kohlenstoffs als Graphit (siehe S. 112) auskrystallisiert ist, dann nennt man es „graues Gußeisen“. Dies ist das gewöhnlich gebrauchte Gußeisen. Wenn der Kohlenstoff in dem Eisen chemisch gebunden ist, erhält man das „weiße Gußeisen“, das noch spröder ist als graues. Weißes Gußeisen mit einem beträchtlichen Gehalt an Mangan (10—20 %) heißt Spiegeleisen und wird zur Herstellung anderer Eisensorten gebraucht.

Schmiedeeisen enthält viel weniger Kohlenstoff als Gußeisen, nämlich höchstens 2.3 %, meistens aber weniger als 1 %. Bevor es schmilzt, wird es weich. Man kann es infolgedessen schmieden und mit dem Hammer bearbeiten. Es ist sehr zäh. Man erhält es durch

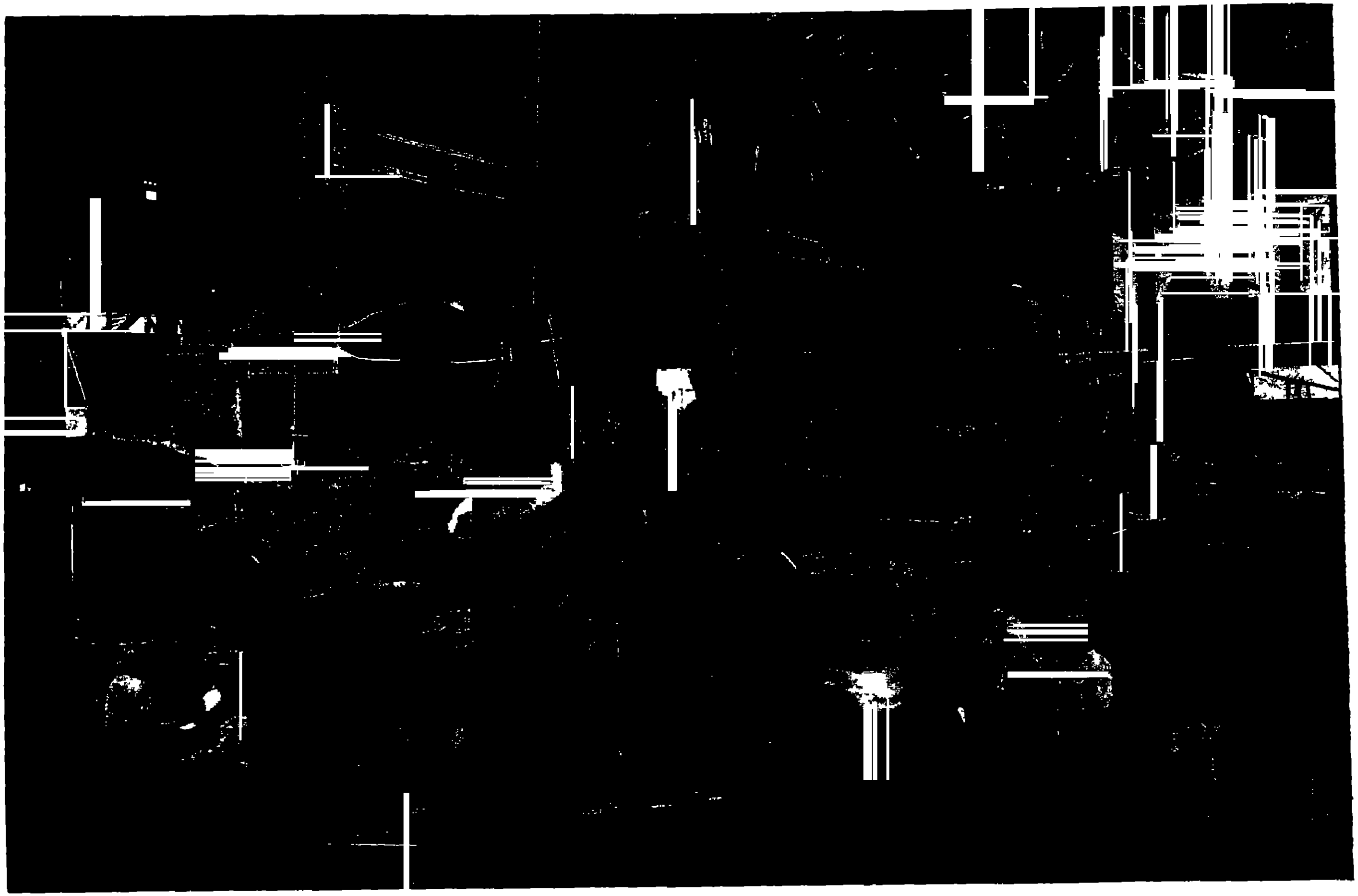


Fig. 59 Ansicht eines Kruppschen Bessemerwerkes. (In der Mitte ein Converter in Betrieb, links vorne einer bei der Entleerung.)

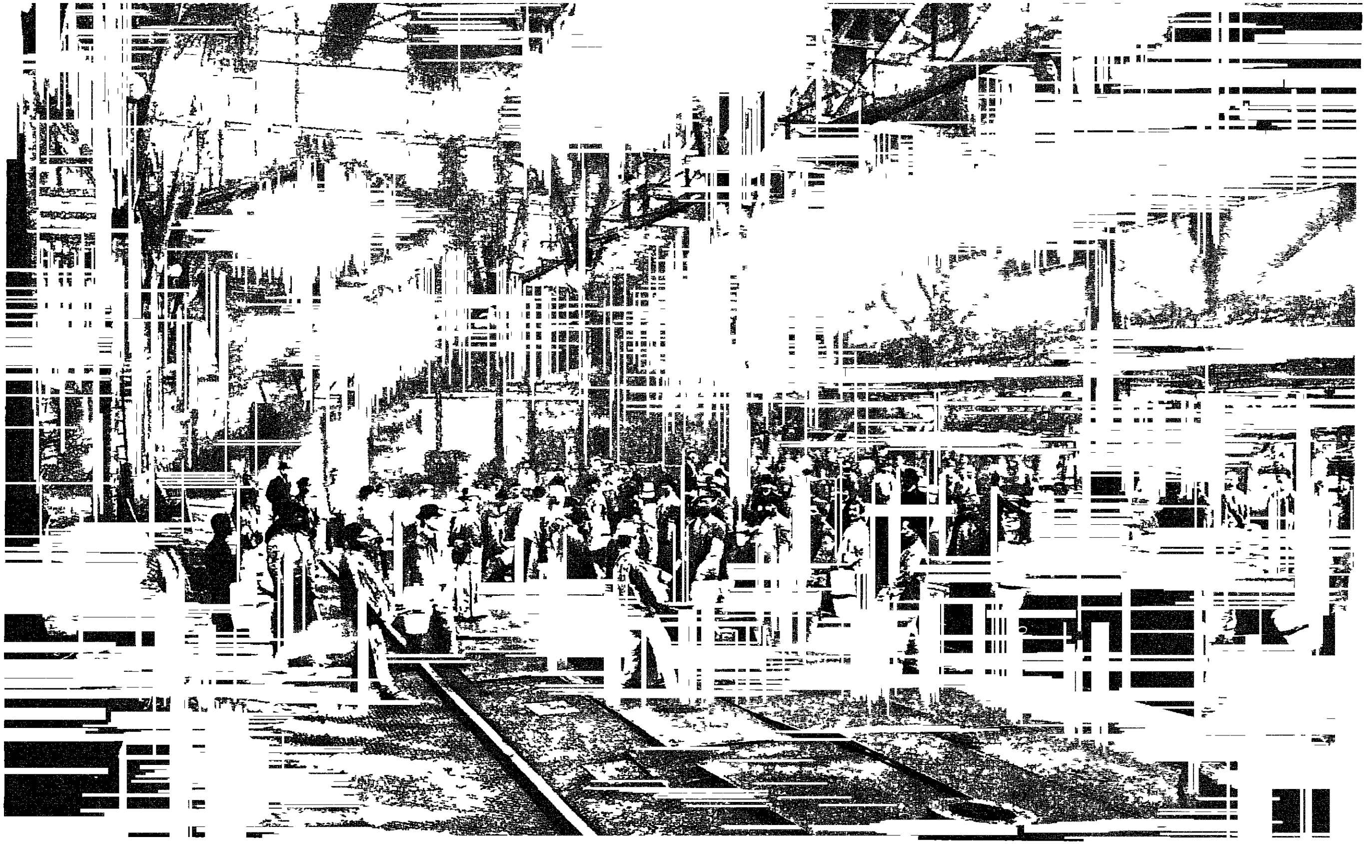


Fig 60 Ansicht des Kruppschen Schmelzbaus (Herstellung des Tiegelgußstahls)

Entkohlung des Roheisens mittels eines der Frischprozesse oder mittels des Siemens-Martin-Verfahrens

Stahl steht in seinem Kohlenstoffgehalt zwischen dem Schmiedeeisen und Gußeisen Er enthalt 0,5—1 % Kohlenstoff Der Stahl unterscheidet sich von anderen Eisensorten dadurch, daß man ihm verschiedene Hartegrade erteilen kann und daß er sehr elastisch ist Wenn man Stahl erhitzt und rasch wieder abkuhlt, dann wird er sehr spröde. Wird er dagegen langsam abgekühlt, so wird er elastisch („Anlassen" des Stahls) Früher stellte man Stahl durch Erhitzen von Schmiedeeisen mit Kohle her (Zementstahl) Heute wird meist Bessemer- oder Siemens-Martin-Stahl hergestellt Man entkohlt zunachst Roheisen so lange, bis es zu Schmiedeeisen geworden ist, und fugt dann wieder in Gestalt von Spiegeleisen soviel Kohlenstoff zu, daß man Stahl erhalt. Bei dem Bessemerverfahren erkennt man den Zeitpunkt, an dem der richtige Kohlenstoffgehalt erreicht ist, an der spektroskopischen Untersuchung der zu dem Birnenhals herausschlagenden Flamme Im Martinprozeß müssen Proben der Masse chemisch untersucht werden Ein besonders gleichmäßiger und zaher Stahl für Geschützrohre wird so hergestellt, daß man die Ingredienzien in Tiegeln aus feuerfestem Material schmilzt und die flussige Masse dann in große Formen gießt (Kruppscher Tiegelgußstahl) (Fig 60) Man kann so absolut gleichmaßige Stahlblöcke bis zu ungeheurem Gewicht herstellen

Wie Sie gesehen haben, enthalten alle Eisensorten des Handels mehr oder weniger Kohlenstoff und andere Beimengungen Am reinsten ist noch der zu Klaviersaiten verwandte „Klavierdraht", aber auch der enthalt immer noch meßbare Mengen von Kohlenstoff

Chemisch reines Eisen kann man herstellen durch Reduktion von Eisenoxyd mit Wasserstoff (siehe S 22) Es ist ein weißes, glanzendes Metall, geschmeidig und erst bei ziemlich hohen Temperaturen schmelzbar (1600°) Sein spez. Gewicht ist 7,8 Vom Magneten wird es angezogen Wenn man es schmilzt und langsam wieder erstarren laßt, bekommt es eine krystallinische Struktur und liefert dann beim Anatzen mit verdünnter Salpetersaure merkwurdige, kreuz und quer durcheinanderlaufende Linien, die sich besonders gut bei geschliffenen und angeatzten Meteorsteinen beobachten lassen (Widmannstadtsche Figuren). In verdünnter Salz-, Salpeter- und Schwefelsaure ist Eisen leicht löslich Taucht man es aber fur einen Moment in etwas konzentriertere Salpetersaure und spult es dann gut ab, so wird es von Salpetersaure nicht mehr angegriffen Fur diese „Passivitat" das Eisens hat man noch keine ausreichende Erklarung gefunden (siehe S 209) An feuchter Luft bedeckt sich Eisen bald mit einer braunen Schicht von Oxyd, es „rostet" Eisen bildet zwei Reihen von Verbindungen, die sich von verschiedenen Wertigkeiten ableiten In den Ferrover-

bindungen (siehe S. 180) ist es zweiwertig, in den Ferriverbindungen dreiwertig. Die dreiwertige Form ist die beständigere, weshalb Ferroverbindungen stets das Bestreben haben, in Ferriverbindungen überzugehen.

Ferrooxyd (Eisenoxydul), FeO, ist ein schwarzes Pulver, das sich leicht zu Ferrioxyd oxydiert. Ferrohydroxyd, $Fe(OH)_2$, entsteht als grünlicher, gelatinöser Niederschlag, wenn man eine Ferrosalzlösung mit Kali- oder Natronlauge versetzt. An der Luft oxydiert es sich bald zu braunem Ferrihydroxyd, $Fe(OH)_3$.

Das Ferrosulfid oder Schwefeleisen, FeS, entsteht beim Zusammenschmelzen von Eisenfeilspähnen mit Schwefelblumen (siehe S. 11). Mit Säuren zersetzt es sich in Schwefelwasserstoff und das Ferrosalz der betreffenden Säure, z. B.

$$FeS + 2\,HCl = H_2S + FeCl_2$$

Man verwendet es in Laboratorien zur Darstellung von Schwefelwasserstoff. Das gleichzeitig entstehende Ferrochlorid, $FeCl_2$, krystallisiert in blaßgrünen, sehr leicht in Wasser löslichen Krystallen.

Die bekannteste Ferroverbindung ist das Ferrosulfat, $FeSO_4$, sie wird auch Eisenvitriol genannt und krystallisiert in grünlichen Krystallen des monoklinen Systems, die leicht in Wasser löslich sind. Eisenvitriol hat, wie alle Ferroverbindungen, das Bestreben, in die beständigere Ferriform überzugehen, weshalb sich seine Krystalle schon bald mit einer Schicht von braunem basischem Ferrisulfat überziehen. Schon das bloße Erwärmen einer Ferrosulfatlösung genügt, um sie teilweise zu Ferrisulfat zu oxydieren. Ein mit 6 Molekülen Krystallwasser krystallisierendes Doppelsalz von Eisenvitriol und Ammoniumsulfat $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6\,aq$ ist unter dem Namen Mohrsches Salz bekannt. Es oxydiert sich viel weniger leicht als reines Ferrosulfat.

Ferrocarbonat, $FeCO_3$, kommt in den „Stahlquellen" vor, da es sich in kohlensäurehaltigem Wasser in geringem Maße löst. Läßt man solches Stahlwasser unverschlossen an der Luft stehen, dann scheiden sich bald braune Flocken von Ferrihydroxyd ab. Als Mineral ist das Ferrocarbonat unter dem Namen Eisenspat oder Spateisenstein bekannt.

Das Ion Fe hat schwächer basische Eigenschaften als das Ion Fe. Das dreiwertige Eisen ist sogar fähig, eine Säure, die Eisensäure, zu bilden, die man allerdings noch nicht isoliert hat. Jedoch kennt man ihr Kaliumsalz, das in dunkelroten Prismen krystallisierende Kaliumferrat, K_2FeO_4.

Ferrioxyd (Eisenoxyd), Fe_2O_3, entsteht beim Glühen von Eisenvitriol als braunrotes Pulver. Es wird als Farbstoff verwandt. Eine Verbindung von Ferri- und Ferrooxyd ist das natürlich als Magnet-

eisenstein vorkommende Ferri-Ferrooxyd, Fe_3O_4 (entstanden aus $FeO + Fe_2O_3$), das auch Eisenoxyduloxyd genannt wird.

Ferrihydroxyd, $Fe(OH)_3$, ist der bekannte Rost. Man erhält es, wenn man eine Ferrisalzlösung mit Kali- oder Natronlauge versetzt.

Ferrichlorid, $FeCl_3$, kann man erhalten durch Einleiten von Chlor in eine Ferrochloridlösung

$$2\,FeCl_2 + Cl_2 = 2\,FeCl_3$$

Ferrichlorid bildet gelbe, hygroskopische und leicht in Wasser lösliche Krystalle. Mit Ferrichloridlösung getränkte Watte wird als blutstillendes Mittel verwandt („Eisenchloridwatte").

Ferrisulfid, Fe_2S_3, entsteht, wenn man Ferrosulfid mit Schwefel erhitzt. Eisendisulfid, FeS_2, in dem das Eisen vierwertig sein muß, kommt sehr häufig als Eisenkies oder Pyrit vor und wird zur Darstellung von Schwefelsäure gebraucht.

Ferrisulfat, $Fe_2(SO_4)_3$, bildet ebenso wie Aluminiumsulfat Alaune (siehe S. 187).

Mit Cyan vereinigt sich das Eisen zu zwei wichtigen Verbindungen, der Ferro- und der Ferricyanwasserstoffsäure, die leicht beständige Salze, besonders mit Kalium, bilden. In diesen beiden Säuren haben wir komplexe Ionen vor uns, und zwar in der vierbasischen Ferrocyanwasserstoffsäure H_4FeCy_6 das vierwertige, elektronegative Ion $[FeCy_6]''''$ und in der dreibasischen Ferricyanwasserstoffsäure H_3FeCy_6 das dreiwertige, elektronegative Ion $[FeCy_6]'''$. Ich darf Sie hier daran erinnern, daß wir in dem Cyan selbst bereits ein komplexes Ion $[CN]'$ vor uns haben (siehe S. 127), so daß wir die Formel für das Ferrocyanwasserstoffion eigentlich $[Fe[CN]_6]''''$ schreiben müßten. Nur der Übersichtlichkeit wegen schreiben wir an Stelle des Ausdrucks [CN] den einfacheren Cy. Das Kaliumsalz der Ferrocyanwasserstoffsäure K_4FeCy_6 heißt Kaliumferrocyanid oder gelbes Blutlaugensalz, das Kaliumsalz der Ferricyanwasserstoffsäure Kaliumferricyanid oder rotes Blutlaugensalz. Beide Verbindungen bilden große, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Der Ausdruck Blutlaugensalz kommt daher, daß man diese Körper durch Erhitzen von Pottasche mit Eisenspänen und stickstoffhaltigen Substanzen wie Haaren, Hornsubstanz oder Blut darstellt. Da in den beiden Blutlaugensalzen das Eisen Bestandteil eines komplexen Ions ist, geben Lösungen dieser Salze natürlich keine Reaktionen auf Eisen. Dagegen ist Kaliumferrocyanid (gelbes Blutlaugensalz) ein äußerst empfindliches Reagens auf Ferriverbindungen, und Kaliumferricyanid ein ebenso empfindliches auf Ferroverbinudngen. Fügt man nämlich zu einer Lösung von Kaliumferrocyanid, K_4FeCy_6, eine Spur einer Ferriverbindung, dann tritt das Ferriion an die Stelle der Kaliumionen des Blutlaugensalzes und

bildet so einen dunkelblauen Niederschlag von Ferri-Ferrocyanid oder **Berlinerblau**

$$3\,K_4[FeCy_6] + 4\,FeCl_3 = Fe_4[FeCy_6]_3 + 12\,KCl$$

In Ionengleichungen

$$\underbrace{12\dot{K} + 3[FeCy_6]''''}_{3\,K_4(FeCy_6)} + \underbrace{4\dddot{Fe} + 12Cl'}_{4\,FeCl_3} = Fe_4[FeCy_6]_3 + 12KCl$$

Die Sache ist lange nicht so kompliziert, wie sie aussieht, sobald Sie sich nur daran gewöhnen, das in eckige Klammern gesetzte komplexe Ion $[FeCy_6]''''$ auch wirklich als ein **chemisches Ganzes** zu betrachten und sich daran zu erinnern, daß die Individualität der das komplexe Ion zusammensetzenden Elemente vollständig aufgehoben ist (siehe S. 132). In dem Ion $[FeCy_6]''''$ haben wir ja kein Eisen und kein Cyan vor uns, sondern einfach das vierwertige, elektronegative, (also säurebildende) Ion eines „Elementes", das heißt hier eines einfachen, unzusammengesetzten chemischen Körpers. Wir wollen dieses „Element" (siehe S. 127) $[FeCy_6]''''$, das sich verhält wie ein vierwertiges Metalloid, einmal mit dem Symbol X bezeichnen. Dann hat Kaliumferrocyanid einfach die Formel K_4X. Es ist das Kaliumsalz der Ferrocyanwasserstoffsäure, denn

$$4KOH + H_4X = K_4X + 4H_2O$$

Nun reagiert dieses K_4X mit Ferrichlorid einfach so, daß das Eisen des Ferrichlorids an die Stelle des Kaliums in dem K_4X kommt

$$3\overset{I}{K}_4\overset{IV}{X} + 4\overset{III}{Fe}Cl_3 = \overset{III}{Fe}_4\overset{IV}{X}_3 + 12\overset{I}{K}\overset{I}{Cl}$$

Sie sehen an dieser vereinfachten Form, daß sich die ganze, so kompliziert erscheinende Reaktion in gar nichts von uns längst geläufigen unterscheidet. Denn daß ein vierwertiges Ion mit einem dreiwertigen Ion nur auf die Weise ein Salz bilden kann, daß 4 dreiwertige mit 3 vierwertigen Ionen zu einem Salzmolekül zusammentreten, wissen wir ja schon lange (siehe S. 49).

Einen ganz ähnlichen Fall haben wir bei dem Kaliumferricyanid, $K_3[FeCy_6]$ vor uns. Bezeichnen wir das sich wie ein dreiwertiges Metalloid verhaltende Ferricyan-Ion $[FeCy_6]'''$ mit Y, dann hat Kaliumferricyanid einfach die Formel K_3Y. Mit der geringsten Spur eines Ferrosalzes bildet sich der als **Turnbulls Blau** bekannte Niederschlag von Ferro-Ferricyanid nach der Gleichung

$$2\overset{I}{K}_3\overset{III}{Y} + 3\overset{II}{Fe}SO_4 = \overset{II}{Fe}_3\overset{III}{Y}_2 + 3\overset{I}{K}_2\overset{II}{SO_4}$$

In Ionen

$$\underbrace{6\dot{K} + 2Y'''}_{2K_3Y} + \underbrace{3\ddot{Fe} + 3SO_4''}_{3FeSO_4} = Fe_3Y_2 + 3K_2SO_4$$

Und setzen wir nun schließlich anstatt Y wieder unser Ferricyanion $[FeCy_6]'''$ ein, so haben wir

$$2\,K_3[FeCy_6] + 3\,FeSO_4 = Fe_3[FeCy_6]_2 + 3\,K_2SO_4$$

Die Körper, die Reagentien auf einander bilden, merkt man sich am besten an den entgegengesetzten Vokalen Ferrocyanid gibt mit Ferrisalz Berlinerblau und Ferricyanid mit Ferrosalz Turnbulls Blau

Die Ferro- und Ferricyanwasserstoffsaure entsteht beim Vermischen der Lösungen ihrer Kaliumsalze mit Salzsaure als krystallinischer leicht zersetzlicher Niederschlag

Mit der Rhodanwasserstoffsäure (siehe S 128) bildet das Ferri-Ion eine blutrot gefarbte Verbindung, das Ferrirhodanid

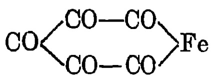
$$FeCl_3 + 3\,HCNS = Fe(CNS)_3 + 3\,HCl$$

In Ionengleichungen

$$\underbrace{Fe + 3\,Cl'}_{FeCl_3} + \underbrace{3\,H + 3[CNS]'}_{3\,HCNS} = Fe(CNS)_3 + 3\,HCl$$

Es sind deshalb Rhodansalze sehr empfindliche Reagenzien auf Ferriverbindungen und umgekehrt Das Ferrorhodanid, $Fe(CNS)_2$, ist farblos, weshalb bei Anwesenheit von zweiwertigem Eisen die Reaktion versagt

Eine merkwurdige Verbindung liefert das Eisen mit dem Kohlenoxyd Wenn man nämlich uber fein verteiltes Eisen bei gewohnlicher Temperatur Kohlenoxyd leitet, dann erhalt man eine gelbe Flüssigkeit von der Zusammensetzung $Fe(CO)_5$, das Eisenpentacarbonyl Wenn man die Flüssigkeit einige Zeit der Einwirkung des Sonnenlichts aussetzt, dann scheiden sich in ihr Krystalle von Eisenheptacarbonyl, $Fe_2(CO)_7$, ab Diese Krystalle zersetzen sich in Eisen, Kohlenoxyd und Eisenpentacarbonyl, wenn man sie erhitzt Ich erwahne das hier deshalb, weil man in diesem Verhalten der Eisen-Kohlenoxydverbindungen eine Erklarung dafür gefunden hat, daß Kohlenoxyd durch gluhende eiserne Ofenplatten durchgeht und die Zimmerluft vergiftet. — Man nimmt an, daß in dem Eisenpenta- und -heptacarbonyl die einzelnen Atome ringförmig angeordnet sind, da man sich anders den Ausgleich ihrer Wertigkeiten nicht vorstellen kann Danach sahe die Konstitutionsformel des Eisenpentacarbonyls so aus



Die Annahme der ringförmigen Konstitution gewisser Verbindungen hat ihre größten Erfolge in der organischen Chemie davongetragen

Die Metalle Kobalt und Nickel stehen in einem ahnlichen Zwillingsverhaltnis zueinander wie Praseodym und Neodym (siehe S 193)

Sie haben beinahe das gleiche spez. Gew. (Kobalt 8,9, Nickel 8,8—9,1) und das gleiche Atomgewicht (Kobalt 59, Nickel 58,7). Beide Metalle konnen zwei- und dreiwertig auftreten, die bestandigere Form ist die zweiwertige. Ihre Verwandtschaft mit dem Eisen zeigt sich darin, daß sie magnetisch sind — allerdings nicht so stark wie Eisen. Außerdem besteht auch hier die Neigung zur Bildung komplexer Ionen, namentlich mit dem Cyan und bei dem Kobalt auch mit Ammoniak.

Kobalt und Nickel kommen in der Natur immer zusammen vor, gediegen nur in Meteorsteinen, sonst in Form ihrer Arsenide, $CoAs_2$ und $NiAs_2$, die als Mineralien Speiskobalt und Kupfernickel (wegen der rotlichen Farbe des Erzes) heißen. Kobalt- und Nickelglanz enthalten außer Schwefel noch Arsen: CoAsS und NiAsS. Die Metalle selbst sind silberglanzend, Kobalt zeigt einen rotlichen, Nickel einen gelblichen Schimmer. Am leichtesten werden sie von Salpetersaure gelost, Schwefel- und Salzsaure greifen sie nur langsam an. Nickel dient hauptsachlich zur Herstellung der Nickelmunzen (deutsche Nickelmunzen enthalten 25 % Nickel neben 75 % Kupfer) sowie zur Anfertigung und zum Vernickeln der mannigfachsten Gebrauchsgegenstande. Kobalt wird in Form seiner Silikate verwandt, um Glas blau zu farben. Ein viel hergestelltes blaues Kobaltglas fuhrt den Namen „Smalte". Es ist undurchsichtig und wird als Farbstoff sowie zur Anfertigung blauer Porzellanglasuren gebraucht.

Kobalt bildet zwei Oxydationsstufen: Kobaltooxyd (Kobaltoxydul), CoO, und Kobaltioxyd (Kobaltoxyd), Co_2O_3. Die bestandigere Form ist die zweiwertige, und daher kommt es, daß das Oxyd des Kobalts, in dem es dreiwertig ist, das Kobaltioxyd, Co_2O_3, sich nach Art eines Peroxyds (siehe S. 38) verhalt, da es fast immer das Bestreben hat, unter Abgabe von Sauerstoff in das bestandigere Kobaltooxyd uberzugehen. (Genau dasselbe gilt auch fur die Oxyde des Nickels.) So oxydieren z. B. Kobalti- und Nickelioxyd Salzsaure zu Chlor und Wasser (siehe S. 55), und die Losung enthalt dann Kobalto- bzw. Nickelochlorid.

Die Oxyde, in denen die Metalle dreiwertig sind, bilden wegen ihrer Unbestandigkeit auch keine Salze. Das Kobaltohydroxyd, $Co(OH)_2$, entsteht als rosenroter Niederschlag, wenn man die Losung eines Kobaltosalzes mit einem Alkalihydroxyd versetzt. Erst fallt meist etwas blaugefarbtes, basisches Salz aus, das aber bald in das Hydroxyd ubergeht. Wenn es mit Luft (Sauerstoff) in Beruhrung kommt, wird es zu schwarzem Kobaltihydroxyd, $Co(OH)_3$. Nickelohydroxyd, $Ni(OH)_2$, ist grunlich und kann durch Chlor- oder Bromwasser (siehe S. 59) zu schwarzem Nickelihydroxyd, $Ni(OH)_3$, oxydiert werden (Vers. 120). Kobaltochlorid, $CoCl_2$, kristallisiert mit 6 Molekulen Wasser in roten Kristallen, die beim Erhitzen infolge Wasserverlusts

dunkelblau werden. Beim Erkalten nehmen sie aus der Atmosphare Feuchtigkeit auf und erhalten ihre fruhere Farbe wieder. Mit Ammoniak bildet Kobaltochlorid sehr komplizierte komplexe Verbindungen, die man unter dem Sammelnamen Kobaltammoniakbasen zusammenfaßt. Kobaltonitrat, $Co(NO_3)_2$, ist die am meisten verwandte Kobaltverbindung. Sie stellt kleine, rote, sehr hygroskopische Krystalle dar und wird in Laboratorien zu Lötrohranalysen gebraucht. Kobaltosulfid, CoS, fallt beim Versetzen einer Kobaltosalzlosung mit Alkalisulfid (Schwefelammonium) als schwarzer, in verdunnten Sauren unlöslicher Niederschlag aus. Ebenso verhalt sich Nickelosulfid, NiS. Nickelochlorid, $NiCl_2$, Nickelonitrat, $Ni(NO_3)_2$, und Nickelosulfat, $NiSO_4$, bilden grune, wasserlösliche Krystalle. Gegen Kohlenoxyd verhalt sich Nickel ahnlich wie Eisen, indem es mit ihm das Nickeltetracarbonyl, $Ni(CO)_4$, bildet, eine farblose Flüssigkeit, die giftig und sehr flüchtig ist, bereits bei 40° siedet und einen leicht explodierenden Dampf liefert. Angezundet verbrennt sie mit heller Flamme zu Nickel und Nickeloxyd. Man benutzt das Nickeltetracarbonyl, um das Metall aus seinen Erzen zu gewinnen, indem man sie in einem Strom von Kohlenoxyd erhitzt. Dabei entsteht dann Nickeltetracarbonyl, aus dem sich das Nickel leicht gewinnen laßt. Denn

$$Ni + 4\,CO \rightleftarrows Ni(CO)_4$$

Nickelsalze sind giftig, und da sich das Metall in Sauren ziemlich leicht löst, muß man mit der Aufbewahrung saurer Speisen in Nickelgefaßen etwas vorsichtig sein.

Die übrigen Metalle der uns heute beschaftigenden Gruppe haben alle die Eigentumlichkeit, in vielen verschiedenen Wertigkeiten aufzutreten, wobei noch zu bemerken ist, daß sich der Charakter der Elemente immer mehr nach der sauren Seite verschiebt, je höher die Wertigkeit wird, so daß wir in den Oxyden von der Allgemeinformel $\overset{VI}{M}O_3$ und $\overset{VII}{M_2}O_7$, in denen das Element sechs- und siebenwertig auftritt, regelrechte Saureanhydride (siehe S. 9) vor uns haben. Das erste der hierher gehörenden Elemente ist das Mangan. Es kommt als „Braunstein" oder „Pyrolusit" ziemlich haufig vor. Braunstein ist Mangandioxyd, MnO_2. Das Oxyd Mn_3O_4 heißt als Mineral Hausmannit. — Mangan kann mittels der Thermitreaktion (siehe S. 184) durch Reduktion von Mangandioxyd mit Aluminium erhalten werden.

$$3\,MnO_2 + 4\,Al = 3\,Mn + 2\,Al_2O_3$$

Es ist ein weißes, einen Stich ins Gelbe zeigendes, glanzendes Metall von etwa 7,5 spez. Gew. Wenn man es an der Luft erhitzt, uberzieht es sich mit unendlich dunnen Oxydhautchen und zeigt infolgedessen, je nach der Temperatur, verschiedene Anlauffarben,

ähnlich wie Stahl. Sein Schmelzpunkt liegt sehr hoch — erst bei 1250°. Es zersetzt kochendes Wasser merklich und wird von verdünnten Säuren leicht gelöst. Das Mangan kann zwei-, drei-, vier-, sechs- und siebenwertig auftreten, infolgedessen bildet es eine ganze Reihe von Oxyden, die teils basischer, teils saurer Natur sind (siehe oben). Die Oxyde, die Mangan bildet, sowie die davon sich ableitenden Hydroxyde sind:

$\overset{II}{Mn}O$ Manganooxyd, $Mn(OH)_2$ Manganohydroxyd,

$\overset{III}{Mn_2}O_3$ Manganioxyd, $Mn(OH)_3$ Manganihydroxyd,

$\overset{IV}{Mn}O_2$ Mangandioxyd, Mangansuperoxyd, $Mn(OH)_4$ Mangandioxydhydrat,

$\overset{VI}{Mn}O_3$ Mangantrioxyd, Mangansäureanhydrid, H_2MnO_4 Mangansäure,

$\overset{VII}{Mn_2}O_7$ Manganheptoxyd, Permangansäureanhydrid, $HMnO_4$ Permangansäure.

Daneben existieren noch „Mischoxyde“, die man sich aus zwei der erwähnten Oxyde zusammengesetzt denken kann, z. B. das dem Ferroferrioxyd entsprechende Manganomanganioxyd, Mn_3O_4, das man als aus $MnO + Mn_2O_3$ bestehend annehmen kann. Dasjenige Oxyd, das die meisten und beständigsten Salze liefert, ist das Manganooxyd MnO. Die Manganosalze sind meist rosa gefärbt, und in ihren Lösungen ist das Manganoion $Mn^{\cdot\cdot}$ vorhanden. Aus Manganosalzlösungen fällen Alkalihydroxyde weißes Manganohydroxyd, $Mn(OH)_2$, das an der Luft Sauerstoff aufnimmt und in höherwertige Hydroxyde übergeht. Alkalisulfide fällen fleischfarbiges Manganosulfid, MnS. In der Natur kommt es als grünes Mineral vor. Der Farbenunterschied rührt wohl daher, daß das aus Salzlösungen gefällte noch Wasser enthält. Läßt man es einige Zeit stehen, dann geht es in grünes Sulfid über. An der Luft oxydiert es sich und wird braun. Manganocarbonat, $MgCO_3$, heißt als Mineral Manganspat. Manganosulfat, $MnSO_4$, kristallisiert in rosa Prismen. Man erhält es durch Auflösen von Manganooxyd in Schwefelsäure. Verwendet man statt dessen Mangansuperoxyd, so entsteht ebenfalls Manganosulfat, und es wird Sauerstoff abgegeben:

$$2\,MnO_2 + 2\,H_2SO_4 = 2\,MnSO_4 + 2\,H_2O + O_2$$

Die sich von dem Manganioxyd, Mn_2O_3, ableitenden Manganisalze, in deren Lösung das dreiwertige Mangani-Ion $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$ vorhanden ist, sind sehr unbeständig und deshalb wenig bekannt. Die Salze sind dunkelgrün, in ihren Lösungen braun bis schwarzgrün. Manganisulfat, $Mn_2(SO_4)_3$, kann mit den Alkalisulfaten Alaune bilden, in denen das dreiwertige Mangani-Ion die Stelle des Aluminiums einnimmt (siehe S. 188). Das Mangandioxyd oder Mangansuperoxyd ist die wichtigste Manganver-

bindung. Es ist ein schweres, braunschwarzes Pulver und wird sehr viel zur Herstellung von Chlor gebraucht, da es mit Säuren unter Abgabe von Sauerstoff Manganosalz bildet und der darauf freiwerdende Sauerstoff zur Oxydation von Salzsäure zu Chlor und Wasser gebraucht werden kann:

$$MnO_2 + 4\,HCl = MnCl_2 + 2\,H_2O + Cl_2$$ (siehe S. 55).

Wenn man nach dieser Reaktionsgleichung Chlor im großen herstellt, dann erleidet man natürlich große Verluste an Mangan, da das bei dem Prozeß entstehende Manganochlorid sich nicht mehr zur Oxydation von Salzsäure verwenden läßt, weil es ja selbstverständlich keinen Sauerstoff abgeben kann. Es war demnach von großer Wichtigkeit, ein Verfahren zu finden, mittels dessen man auf einfache Weise das Manganochlorid wieder in eine Manganverbindung überführen kann, die fähig ist, Sauerstoff abzugeben, d. h. man mußte eine Möglichkeit finden, das Manganochlorid entweder in Mangansuperoxyd oder in eine andere sauerstoffhaltige Verbindung überzuführen, die sich mit Säuren so verhält, wie das Superoxyd, nämlich unter Bildung des entsprechenden Manganosalzes Sauerstoff abgibt. Man erreicht dies nach dem sogenannten „Weldonschen Verfahren zur Regeneration des Mangandioxydes". Man fügt danach zu der Lösung von Manganochlorid gelöschten Kalk. Dadurch fällt weißes Manganohydroxyd aus, und in der Lösung befindet sich Calciumchlorid

$$MnCl_2 + Ca(OH)_2 = Mn(OH)_2 + CaCl_2$$

Dieses Manganohydroxyd wird nun wieder mit gelöschtem Kalk gemischt und der Luft ausgesetzt, wodurch es sich zu einer Verbindung von der Zusammensetzung $CaMnO_3$ oxydiert, die man auffassen kann als das Calciumsalz einer sich vom Mangandioxyd ableitenden „manganigen Säure" H_2MnO_3 ($MnO_2 + H_2O = H_2MnO_3$). Danach müßte man die Verbindung also „manganigsaures Calcium" oder Calciummanganit nennen:

$$2\,Mn(OH)_2 + 2\,Ca(OH)_2 + O_2 = 2\,CaMnO_3 + 4\,H_2O$$

Das Calciummanganit sinkt als schwarzer Schlamm zu Boden und wird wieder zur Oxydation von Salzsäure benutzt, da es wirkt, als sei es ein Gemisch aus Calciumoxyd und Mangandioxyd

$$CaMnO_3 = CaO\ MnO_2$$

Damit ist sämtliches Mangan wieder nutzbar gemacht worden.

Mangantrioxyd, Mangansäureanhydrid, MnO_3, ist in freiem Zustand nicht mit Sicherheit bekannt, sondern nur in Form seiner Salze, der Manganate. Die Mangansäure, die ebenfalls frei nicht bekannt ist, entsteht aus dem Mangansäureanhydrid ebenso wie die Schwefelsäure aus dem Schwefelsäureanhydrid (Schwefeltrioxyd, siehe S. 83)

$$MnO_3 + H_2O = H_2MnO_4$$

Die Salze sind unbeständig und in ihren Lösungen in das betreffende Metall-Ion und das Mangansäurerest-Ion MnO_4'' dissoziiert. Ihre Farbe ist meist dunkelgrün, an der Luft oxydieren sie sich aber bald zu violetten Permanganaten. Wegen dieser Farbenänderung hat eine Lösung von Kaliummanganat den Namen „mineralisches Chamäleon" erhalten.

Manganheptoxyd, Permangansäureanhydrid, Mn_2O_7, läßt sich durch vorsichtige Behandlung von Permanganaten mit Schwefelsäure erhalten. Es ist ein grünliches, explosives Öl. In Wasser löst es sich zu tiefvioletter Permangansäure:

$$Mn_2O_7 + H_2O = 2\,HMnO_4$$

Von ihren Salzen ist am bekanntesten das in grünschillernden, violetten Nadeln krystallisierende Kaliumpermanganat oder übermangansaure Kalium, $KMnO_4$. Es bildet die Ionen

$$KMnO_4 = K + MnO_4'$$

Der Unterschied zwischen dem grünen Manganat- und dem violetten Permanganat-Ion besteht also darin, daß das erste zweiwertig, das letzte einwertig ist. (Vgl. übrigens bei der Perschwefelsäure, S. 89.) Permanganatlösungen geben leicht Sauerstoff ab und wirken dadurch stark oxydierend.

Sie haben eben bereits ein Element kennen gelernt, dessen Verbindungen verschiedene lebhafte Farben aufweisen. So wird es Sie nicht Wunder nehmen, daß das Chrom[1]), zu dessen Besprechung wir jetzt übergehen wollen, seinen Namen direkt von der lebhaften Färbung seiner Verbindungen erhalten hat. Gleich dem Mangan tritt es in mehreren verschiedenen Wertigkeiten auf, und seine höheren Oxydationsstufen haben den Charakter von Säureanhydriden. Metallisches Chrom kann am einfachsten nach der Thermitreaktion durch Reduktion des Chromioxydes, Cr_2O_3, erhalten werden (siehe S. 186). Es ist ein schweres silberglänzendes weißes Metall, das nur in den höchsten Temperaturen des elektrischen Ofens zum Schmelzen zu bringen ist. Die Temperatur der Knallgasflamme ist dazu noch nicht hoch genug. Das spez. Gewicht des Chroms ist 6,7. An der Luft oxydiert es sich nicht. Salzsäure löst es leicht, ebenso heiße Schwefelsäure. Man kennt auch „passives", sich in Säuren nicht lösendes Chrom (siehe S. 185) und erklärt sich damit die merkwürdigen „Pulsationen" dieses Metalls. Damit bezeichnet man seine Fähigkeit, sich bisweilen in Säuren nur mit Unterbrechungen zu lösen, so daß die Wasserstoffentwicklung plötzlich aufhört, das Metall einige Zeit in passivem Zustand zu verharren scheint und dann die Auflösung von neuem beginnt. Die Wertigkeiten, in denen Chrom hauptsächlich auftritt, sind zwei, drei und sechs. Danach bildet es die Oxyde

[1]) Chrom, von χρῶμα (chroma), die Farbe.

Chromooxyd, $\overset{II}{Cr}O$. Nur in Form der sich von ihm ableitenden Chromosalze bekannt

Chromioxyd, $\overset{III}{Cr_2}O_3$

Chromtrioxyd, $\overset{VI}{Cr}O_3$, Chromsaureanhydrid

Die bestandigsten Chromverbindungen sind die, in denen das Chrom dreiwertig ist, also die Chromisalze Die Chromoverbindungen sind sehr unbeständig und gehen an der Luft durch Sauerstoffaufnahme schnell in Chromiverbindungen über. Chromochlorid, $CrCl_2$, kann durch Reduktion von Chromichlorid mittels Wasserstoff in statu nascendi erhalten werden

$$CrCl_3 + H = CrCl_2 + HCl.$$

Seine wasserige Lösung ist blau und geht sofort durch Oxydation in Chromichlorid über Wegen ihrer großen Affinitat zum Sauerstoff werden Chromoverbindungen bisweilen als Absorptionsmittel fur dieses Gas verwandt Chromohydroxyd, $Cr(OH)_2$, ist gelb

Im Gegensatz zum Chroomoxyd ist das Chromioxyd, Cr_2O_3, eine außerordentlich bestandige Verbindung, in der der Sauerstoff so fest gebunden ist, daß Chromioxyd weder durch die starkste Hitze noch durch Reduktionsmittel wie Wasserstoff reduziert werden kann Hierin erinnert es an das Aluminiumoxyd, wie denn überhaupt die Chromiverbindungen viel Ähnlichkeit mit denen des Aluminiums haben Chromioxyd laßt sich auf verschiedene Weise herstellen: am einfachsten durch Erhitzen des Ammoniumdichromates, das dann unter lebhaftem Erglühen in Chromioxyd, Wasser und Stickstoff zerfällt. Es ist ein grünes Pulver, das als Malerfarbe sowie zur Herstellung grünen Glases dient Die sich von ihm ableitenden Chromisalze sind ebenfalls lebhaft gefarbt Das wasserfreie Chromichlorid, $CrCl_3$, krystallisiert in prachtvollen rotvioletten Schuppen, und ist eine der am schönsten gefarbten anorganischen Verbindungen Ganz reines Chromichlorid ist in Wasser kaum löslich Enthalt es aber Spuren von Chromochlorid, dann löst es sich mit grüner Farbe Diese merkwurdige Erscheinung ist wahrscheinlich so zu erklaren, daß das Chromochlorid als Katalysator (siehe S 71) wirkt und die Auflosung, die sonst unendlich langsam verlaufen würde, erheblich beschleunigt Aus der grunen Chromichloridlösung erhalt man grune Krystalle von wasserhaltigem Chromichlorid, die man auch durch Auflösen von Chromihydroxyd in Salzsaure herstellen kann Chromihydroxyd, $Cr(OH)_3$, ist eine schwache Base, die sich gegenüber starken Alkalien als Saure verhalt und sich in ihnen löst (vgl bei Aluminium S 186) Chromihydroxyd fallt als blaugraue schleimige Masse beim Versetzen einer Chromisalzlösung mit Ammoniak aus Es enthalt dann aber stets noch wechselnde Mengen Wasser

Chromisulfat, $Cr_2(SO_4)_3$, wird dargestellt durch Auflösen von Chromihydroxyd in Schwefelsäure und krystallisiert in dunkelvioletten Oktaedern. Seine wässerige Lösung ist violett, wird aber beim Erwärmen grün und beim Erkalten wieder violett. Die Ursache dieser Farbenänderung ist in der Bildung komplexer Ionen zu suchen, und der ganze Vorgang ist ziemlich verwickelt. Aus der grünen Lösung können keine Krystalle erhalten werden, aus der violetten dagegen leicht. Gleich dem Aluminiumsulfat kann das Chromisulfat mit den Sulfaten der Alkalien Alaune bilden. Der gewöhnliche (Kalium-) **Chromalaun** hat also die Zusammensetzung

$$K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 + 24\,H_2O \text{ (siehe S. 188)}$$

Er krystallisiert in großen, violetten Oktaedern. Das **Chromtrioxyd** oder Chromsäureanhydrid, CrO_3, erhält man durch Zersetzung von Kaliumdichromat, $K_2Cr_2O_7$, mit Schwefelsäure in roten Nadeln. Der Sauerstoff ist in dem Chromtrioxyd lange nicht so fest gebunden wie in dem Chromioxyd, denn wenn man das Trioxyd erhitzt, gibt es bald einen Teil seines Sauerstoffs ab und wird dadurch zu Chromioxyd

$$4\,CrO_3 = 2\,Cr_2O_3 + 3\,O_2$$

Es wirkt also als energisches Oxydationsmittel. Wenn man Alkohol auf Chromtrioxyd tropft, dann wird er so heftig oxydiert, daß er sich entzündet. Mit Wasser bildet das Chromtrioxyd die zweibasische, der Schwefel- und Mangansäure entsprechende **Chromsäure**

$$CrO_3 + H_2O = H_2CrO_4$$

Sie ist nicht in freiem Zustand, sondern nur in Form ihrer Salze, der Chromate bekannt. Sucht man die Säure aus ihnen in Freiheit zu setzen, dann zerfällt sie, ähnlich wie schweflige Säure oder Kohlensäure, sofort wieder in ihr Anhydrid und Wasser, so daß wir also den umkehrbaren Prozeß vor uns haben

$$CrO_3 + H_2O \rightleftarrows H_2CrO_4$$

Die **Chromate** sind alle intensiv gelb gefärbt, auch ihre Lösungen in Wasser sind gelb und enthalten das Chromsäurerest-Ion CrO_4''.

Kalium- und Natriumchromat, K_2CrO_4 und Na_2CrO_4, sind in Wasser leicht löslich. **Bleichromat**, $PbCrO_4$, ist unlöslich und bildet die als „Chromgelb“ bekannte Farbe. — Wenn man Chromiverbindungen mit Salpeter und Soda zusammenschmilzt, so bildet sich eine gelbe Schmelze von Alkalichromat, da der Salpeter die Chromiverbindung zu Chromat oxydiert, das dann mit dem $Na^{\cdot}$-Ion der Soda und dem $K^{\cdot}$-Ion des Salpeters Alkalichromat bildet. Nach diesem Prinzip werden die Chromverbindungen technisch hergestellt, indem man den Chromeisenstein, der aus einer Verbindung von Chromioxyd und Ferrooxyd

zusammengesetzt ist, mit Soda bei Luftzutritt rostet Dabei wird das Chromioxyd durch den Luftsauerstoff oxydiert und setzt sich mit der Soda zu Natriumchromat um, das durch Auslaugen mit Wasser aus den Reaktionsprodukten herausgelöst wird

Die Chromsaure neigt sehr dazu, Wasser abzugeben (siehe S 211) und dadurch in die der Pyroschwefelsäure (siehe S 164) entsprechende Dichromsaure überzugehen·

$$2\,H_2CrO_4 = H_2Cr_2O_7 + H_2O$$

Man kann sich diese Reaktion am zweckmaßigsten so vorstellen, daß nur ein Molekül Chromsäure in Chromsaureanhydrid und Wasser zerfallt, und daß sich das Chromsaureanhydrid in statu nascendi mit einem weiteren Molekul Chromsaure zu Dichromsaure verbindet Danach wurde die Reaktion in zwei zeitlich voneinander nicht trennbaren Phasen verlaufen, namlich

$$\text{I. } H_2CrO_4 = CrO_3 + H_2O$$

und

$$\text{II. } H_2CrO_4 + CrO_3 + H_2O = H_2Cr_2O_7 + H_2O$$

So erklart es sich, daß die gelbe Farbe einer Chromatlösung auf Zusatz von Schwefelsaure augenblicklich in Rot (die Farbe des Dichromat-Ions, Cr_2O_7'') umschlägt, denn bekanntlich wirkt ja Schwefelsaure in hohem Maß wasserentziehend (siehe S 84 u S 366) Die Dichromate sind alle lebhaft rot gefarbt Am bekanntesten ist das in großen (triklinen) Krystallen krystallisierende Kaliumdichromat oder doppeltchromsaure Kalium, $K_2Cr_2O_7$ Es wird zur Herstellung der Fullung fur Chromsaurebatterien, in photographischen Kopierprozessen wie Kohle- und Gummidruck und in Farbereien gebraucht. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich Natriumdichromat, $Na_2Cr_2O_7$, ist hygroskopisch und sehr wasserlöslich Ammoniumdichromat, $(NH_4)_2Cr_2O_7$, gibt beim Erhitzen leicht Chromioxyd (siehe Versuch 499)

Wenn man zu einer Chromatlösung Wasserstoffsuperoxyd fügt, dann bilden sich infolge Oxydation prachtvoll blau gefarbte, in Ather lösliche Verbindungen, die verschieden zusammengesetzte Perchromsauren sind. Man hat einige Perchromate isoliert, z B ein Kaliumperchromat, K_3CrO_8, das ein braunrotes, sich in verdunnten Sauren mit blauer Farbe lösendes Pulver ist Man nimmt an, daß noch verschiedene hochwertige Chromoxyde existieren, von denen sich diese Perchromsauren ableiten könnten

Die Elemente Molybdan und Wolfram bilden ebenfalls verschiedene Oxyde, von denen die höheren den Charakter von Saureanhydriden besitzen Molybdan- und Wolframsaure neigen in noch höherem Maß als Chromsaure dazu, unter Abspaltung von Wasser durch Polymeri-

sierung in Polysäuren (siehe S. 131) überzugehen, von denen man eine ganze Anzahl kennt. Molybdän kommt hauptsächlich als Molybdänglanz, MoS_2, vor, außerdem als Bleimolybdat, $PbMoO_4$ (Gelbbleierz). Die Molybdänoxyde lassen sich im Wasserstoffstrom zu grauem, sehr hartem Metall vom spez. Gew. 8,6 reduzieren. Salpetersäure und konzentrierte Schwefelsäure vermögen Molybdän zu lösen, Salzsäure nicht. Das Element kann zwei-, drei-, vier- und sechswertig auftreten. Sämtliche entsprechenden Oxyde sind bekannt. Außerdem gibt es auch noch ein Chlorid $MoCl_5$, so daß es also auch fünfwertig vorkommen kann. Seine Hauptwertigkeiten sind vier- und sechswertig. Das Oxyd $\overset{III}{Mo_2O_3}$, Molybdänoxyd, ist schwach basisch, Molybdäntrioxyd, Molybdänsäureanhydrid, $\overset{VI}{MoO_3}$, dagegen ausgesprochen sauer. Mit Wasser bildet es die *Molybdänsäure*, H_2MoO_4, die man aus ihren Salzen durch Zufügen einer starken Säure in weißen Blättchen erhalten kann. Molybdänsäure zeigt also nicht, wie Chromsäure es tut, das Bestreben, in Anhydrid und Wasser zu zerfallen. Das wichtigste molybdänsaure Salz ist das *Ammoniummolybdat*, $(HN_4)_2MoO_4$. Es wird im Laboratorium als Reagens auf Phosphorsäure benutzt, da es mit ihr einen gelben Niederschlag bildet, den man als eine Verbindung von Ammoniumphosphat mit 12 Molekülen Molybdäntrioxyd betrachten kann:

$$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3 = \text{Ammoniumphosphomolybdat}$$

Wolfram kommt als Calcium- und Eisensalz der Wolframsäure vor: $CaWO_4$ (Tungstein oder Scheelit) und $FeWO_4$ (Wolframit). Wolframmetall, nach der Thermitreaktion aus Wolframsäure hergestellt, ist stahlgrau, erst bei 2800° schmelzbar und von sehr hohem spez. Gew. (16,6). Die bei der Thermitreaktion entstehende Temperatur ist noch nicht hoch genug, um das Wolfram zum Schmelzen zu bringen. Erst wenn man flüssigen Sauerstoff zugibt, wird der nötige Hitzegrad erreicht. Wolfram dient als Zusatz zu Stahl, der dadurch bedeutend an Härte gewinnt (Wolframstahl). Von Säuren wird das Metall nur schwer angegriffen. Das Wolfram ähnelt sehr dem Molybdän durch seine Vielwertigkeit und seine Neigung zur Bildung von Polywolframsäuren. Hauptwertigkeiten des Wolframs sind ebenfalls vier und sechs. *Wolframtrioxyd*, Wolframsäureanhydrid, WO_3, fällt aus der *heißen* Lösung eines wolframsauren Salzes auf Zusatz von Salpetersäure als gelbes Pulver aus. Aus einer *kalten* Lösung dagegen erhält man *Wolframsäure*, H_2WO_4, die noch ein Molekül Wasser gebunden hat: $H_2WO_4 \cdot H_2O = H_4WO_5$. Beim Erhitzen gibt sie aber das Wasser sehr bald ab und wird dadurch zu normaler Wolframsäure, H_2WO_4. Die wichtigsten Wolframate sind *Natriumwolframat*, Na_2WO_4, das zum Unverbrennlichmachen von Stoffen und Theaterdekorationen gebraucht wird,

und das Calciumwolframat, $CaWO_4$, das zur Herstellung eines billigen Überzugs für Röntgenfluoreszenzschirme dient.

Das letzte der heute zu besprechenden Metalle ist das Uran, U, das hauptsächlich in der Pechblende, U_3O_8, vorkommt. Das Metall ist weiß und hat das hohe spez. Gew. 18,7. In verdünnten Säuren ist es leicht löslich. Es kommt drei- bis achtwertig, am häufigsten vier- und sechswertig vor.

Urantrioxyd, Uransäureanhydrid, UO_3, gibt beim Erwärmen mit Salpetersäure Uransäure, H_2UO_4. Die sich von ihr ableitenden Salze, die Uranate, sind meist gelbgrün, giftig und in Wasser löslich. Gegenüber starken Säuren kann die Uransäure statt der normalen Ionen 2 H und UO_4'' auch die Ionen $\cdot UO_2$ und 2 OH′ bilden, sich also wie eine Base verhalten. Das Ion UO_2 besitzt, wie Sie sehen, elektropositive, basische Eigenschaften, vermag also mit Säuren Salze zu bilden, in denen das UO_2 die Stelle eines zweiwertigen Metalls vertritt. Das Radikal (siehe S. 127) führt in diesen Verbindungen den Namen Uranyl. Das bekannteste Uranylsalz ist das Uranylnitrat, $UO_2(NO_3)_2$, das gelbgrüne Krystalle bildet und in der Photographie verwandt wird. In neuester Zeit sind Uranerze deshalb wichtig geworden, weil sie stets radiumhaltig sind. Die Pechblende ist das Hauptausgangsmaterial zur Gewinnung dieses seltenen Elementes.

Die auffallendste Eigentümlichkeit der Metalle der Eisen-Mangan-Chrom-Gruppe ist wohl ihre Fähigkeit, in vielen Wertigkeiten aufzutreten und der saure Charakter ihrer höheren Oxyde. Nach diesem letzteren Gesichtspunkt lassen sich Eisen, Mangan, Chrom, Wolfram, Molybdän und Uran noch einmal besonders zu einer Gruppe von Elementen zusammenfassen, in denen diese Eigenschaften in wachsendem Maß vorhanden sind. Das zu der Eisensäure H_2FeO_4 (siehe S. 201) gehörende Trioxyd ist noch nicht mit Sicherheit isoliert, dagegen kennt man bereits das Mangantrioxyd gut, wenn auch die sich von ihm ableitenden Manganate noch recht unbeständig sind. Die Chromsäure zerfällt zwar noch in statu nascendi in Anhydrid und Wasser, aber die Chromate sind sehr beständig. Vom Molybdän an zeigt sich dann noch die Neigung zur Bildung beständiger Polysäuren in hohem Maß. Mit zunehmendem Atomgewicht erhöht sich die Anzahl der Wertigkeiten, in denen das betreffende Element auftritt. Eisen, Nickel und Kobalt erscheinen zusammengehörig durch dieselben Hauptwertigkeiten, die Fähigkeit, flüchtige Kohlenoxydverbindungen zu bilden (Eisen und Nickel, siehe S. 204 u. 206), die auf einzelne Platinmetalle hinweist, sowie ihre ausgeprägten magnetischen Eigenschaften.

Element	Symbol	Atomgewicht	Spez. Gewicht	Schmelzpunkt	Wertigkeit	Allgem. Charakter
Eisen	Fe	55,9	7,8	1600°	II, III (VI)	Basisch
Nickel	Ni	58,7	8,8	1450°	II (III, VIII)	„
Kobalt	Co	59,0	8,5	1500°	II, III	„
Mangan	Mn	55,0	8,0	1245°	II (III) IV (VI) VII	Niedere Oxyde basisch, hohe sauer
Chrom	Cr	52,1	6,74	2100°	(II) III, VI	„
Molybdän	Mo	96,0	9,01	sehr hoch	IV, VI (II, III, V)	„
Wolfram	W	184,0	19,13	2000°	IV, VI (II, III, V)	„
Uran	U	238,5	18,7	Um 1500°	IV, VI (II, III, V)	„

Sechzehnter Vortrag.

Zinn — Zinnsäure — Stannate — Metazinnsäure — Zinnoxyde — Zinnige Säure — Stannite — Stannochlorid — Stannihydroxyd — Stannisulfid — Stannichlorid — Zinnchlorwasserstoffsäure — Blei — Bleioxyde — Plumbite — Plumbate — Bleichlorid — Bleijodid — Bleicarbonat — Bleinitrat — Bleichromat — Bleisulfat — Plumbichlorid — Plumbisulfat — Akkumulator — Bleibaum — Lösungsdruck — Elektrische Spannungsreihe — Kupfer — Messing — Bronze — Grünspan — Legierungen — Kupferoxyde — Kupferhydroxyde — Kupferhalogenverbindungen — Kupfercyanide — Kupfersulfide — Kupfersulfat — Kupferoxyd-Ammoniak — Cuprinitrat — Kupfercarbonat — Silber — Silberoxyde — Silberhydroxyd — Silbernitrat — Chlorsilber — Bromsilber — Jodsilber — Photographie — Gruppenübersicht

Wir haben heute eine Reihe von gut bekannten und auch in der Praxis viel verwandten Metallen zu besprechen, nämlich Zinn, Blei, Kupfer und Silber. Wir teilen sie in zwei Gruppen ein, in die Zinngruppe, zu der die vierwertigen Metalle Zinn und Blei gehören, und in die Kupfer-Silber-Gruppe, deren Angehörige als Hauptwertigkeiten niedrigere Wertigkeiten als vier aufweisen.

Wir haben bereits früher ein Element kennen gelernt, das durch seinen Charakter ziemlich bestimmt auf das Zinn hinweist, nämlich das Germanium (siehe S. 134). Gleich den Metallen der Zinngruppe ist es vierwertig, ist ebenfalls weich und leicht schmelzbar wie diese — nur verhält es sich, da es eine Wasserstoffverbindung bildet, noch durchaus als Metalloid, so daß wir hier von neuem die Beobachtung machen können, daß zwischen sehr vielen Elementen deutliche Zusammenhänge bestehen und daß im allgemeinen mit zunehmendem Atomgewicht der Charakter vom Metalloid zum Metall übergeht, denn während Germanium noch vollkommen sauren Charakter hat, ist Zinn nur noch schwach sauer, Blei ausgesprochen basisch und nur noch gegen die stärksten Basen schwach sauer.

Das Zinn, Sn (vom lat. Stannum), kommt in der Natur hauptsächlich in Gestalt seines Oxydes, SnO_2 (Zinnstein) vor. Man gewinnt das Metall durch Reduktion des Oxydes mit Kohle:

$$SnO_2 + 2\,C = Sn + 2\,CO$$

Bedeutende Lager von Zinnerzen finden sich u. a. in China, England (Cornwall) und Ostindien.

Das Metall ist weiß und silberglänzend, ziemlich schwer (spez. Gew. 7,29) und schon bei 230° schmelzbar. An der Luft ist das Zinn beständig, von Salzsäure und Schwefelsäure wird es zu den entsprechenden Salzen gelöst, Salpetersäure oxydiert es zu unlöslicher, weißer Metazinnsäure. Von heißer Kalilauge wird es unter Wasserstoffentwicklung zu Kaliumstannat, K_2SnO_3, gelöst (vgl. auch bei Aluminium S. 186):

$$Sn + 2\,KOH + H_2O = K_2SnO_3 + 2\,H_2$$

Zinn ist sehr dehnbar und läßt sich infolgedessen zu dünnen Blättern, dem bekannten **Stanniol** auswalzen. Außerdem bildet es einen wesentlichen Bestandteil der Bronze und des Lotmetalls (zum Löten dienende Legierung aus Zinn und Blei) und dient zur Anfertigung von Spiegeln (siehe S. 180) und zur Herstellung des Weißblechs, das verzinntes Eisenblech ist.

Es gibt zwei Reihen von Zinnverbindungen: solche, die sich von zweiwertigem (Stannoverbindungen) und solche, die sich von vierwertigem Zinn ableiten (Stanniverbindungen). Die Stannoverbindungen sind weniger beständig und haben im allgemeinen die Neigung, in Stanniverbindungen überzugehen.

Stannooxyd, SnO, entsteht beim Erhitzen von Stannohydroxyd im Kohlendioxydstrom als schwarzes Pulver, das zu Stannioxyd, SnO_2, verglimmt, wenn man es an der Luft erhitzt. Die wichtigste Stannoverbindung ist das **Stannochlorid**, $SnCl_2$ (Zinnchlorür). Es krystallisiert mit zwei Molekülen Krystallwasser in weißen Krystallen und kommt als „Zinnsalz" in den Handel. Man erhält es durch Auflösen von metallischem Zinn in Salzsäure. Es ist in Wasser sehr leicht löslich (270 g Zinnsalz in 100 g kaltem Wasser). Fügt man mehr Wasser hinzu, so entstehen Trübungen durch Ausfallen von basischem Stannochlorid, in dem das eine Chloratom durch die Hydroxylgruppe ersetzt ist:

$$SnCl_2 + 2\,HOH = \overset{II}{Sn}\langle{}^{OH}_{Cl} + HCl$$

(Vgl. S. 399.)

Stannochlorid ist ein starkes Reduktionsmittel, weil es das Bestreben hat, in die Stanniform überzugehen. So wird z. B. Mercuri-

chlorid durch Stannochlorid zu metallischem Quecksilber reduziert, während sich das Stannochlorid dabei zu Stannichlorid oxydiert:

$$HgCl_2 + SnCl_2 = Hg + SnCl_4$$

In Ionengleichungen:

$$\underbrace{Hg + 2Cl'}_{HgCl_2} + \underbrace{\overset{II}{Sn} + 2Cl'}_{SnCl_2} = Hg + \overset{IV}{Sn}Cl_4$$

Man kann die Reduktionskraft von Stannochloridlösungen noch dadurch steigern, daß man sie mit Kalilauge alkalisch macht. Dann bildet sich nämlich in der Flüssigkeit das Kaliumsalz der sich vom Stannoion Sn ableitenden „zinnigen Säure", das *Kaliumstannit*, K_2SnO_2. (Wenn man zu einer Lösung von Stannochlorür Kalilauge gibt, fällt zunächst weißes Stannohydroxyd, $Sn(OH)_2$, aus, das sich gegenüber der Kalilauge als *Säure* verhält, indem es in die Ionen 2 H und SnO_2'' dissoziiert und sich im Überschuß von Lauge zu *Kaliumstannit* löst. Vgl. bei Zink und Aluminium S. 178.) Dieses Kaliumstannit hat große Neigung, unter Aufnahme von Sauerstoff in Kaliumstannat, K_2SnO_3, überzugehen. Infolgedessen haben Stannochloridlösungen stark reduzierende Eigenschaften, sie können z. B. Blei- und Wismutsalze zu Metallen reduzieren, weshalb man sie als Reagens auf diese Elemente verwendet. — In der Technik wird Stannochlorid viel in Färbereien und Zeugdruckereien zum Fixieren der Farben gebraucht.

Das eben erwähnte Kaliumstannat, K_2SnO_3, ist das Kaliumsalz der normalen *Zinnsäure*. Sie entsteht aus dem Stannihydroxyd $Sn(OH)_4$, durch Abgabe von Wasser. Das Stannihydroxyd zeigt nämlich ebenso wie Stannohydroxyd und die Hydroxyde des Zinks, Berylliums, Aluminiums usw. (siehe S. 186) amphoteren Charakter, d. h. es verhält sich gegenüber starken Basen als Säure, dissoziiert also in die Ionen

$$Sn(OH)_4 = 4\,H + SnO_4''''$$

Diese Säure H_4SnO_4 ist aber nicht beständig, sondern gibt sofort Wasser ab und wird dadurch zu der normalen Zinnsäure H_2SnO_3:

$$H_4SnO_4 = H_2SnO_3 + H_2O$$

Von dieser — nicht in freiem Zustand, sondern nur in ihren Salzen gekannten — Zinnsäure existiert noch eine sehr beständige zweite Modifikation, die *Metazinnsäure*. Man erhält sie durch Oxydation von metallischem Zinn mit Salpetersäure als weißes, in Wasser und Säuren unlösliches Pulver. Es wäre nicht unmöglich, daß sich die auffallende Verschiedenheit im chemischen und physikalischen Verhalten der Zinnsäure und Metazinnsäure vielleicht so erklären ließe, daß man an-

nimmt, die Metazinnsäure sei ein Polymerisationsprodukt aus der normalen Zinnsaure, habe also die Formel

$$(H_2SnO_3)_x,$$

wobei der Wert für x noch nicht sicher bestimmt ist.

Von den Stanniverbindungen möchte ich Sie mit dem Stannioxyd, SnO_2, bekannt machen, das, wie erwahnt, als „Zinnstein" natürlich vorkommt Künstlich, etwa durch Verbrennen von Zinn an der Luft oder durch Erhitzen des Stannihydroxydes dargestellt, ist es ein weißes Pulver

Krystallisiertes Stannisulfid, SnS_2, bildet goldglanzende Schuppen und ist unter dem Namen „Musivgold" bekannt

Stannichlorid, $SnCl_4$, Zinntetrachlorid, ist eine an der Luft rauchende farblose, fluchtige und schwere (spez Gew 2,28) Flüssigkeit Sie ist schon seit dem Mittelalter bekannt und hieß früher nach ihrem Entdecker „Spiritus fumans Libavii" Bei dem Vermischen mit Wasser findet Volumkontraktion (siehe S 84) und starke Erwarmung statt, was darauf schließen laßt, daß eine chemische Vereinigung der beiden Körper vor sich geht Tatsachlich bilden sich auch verschiedene Verbindungen von Zinntetrachlorid mit wechselnden Mengen Wasser Mit Salzsaure bildet das Stannichlorid eine zweibasische Saure von der Zusammensetzung H_2SnCl_6, die Zinnchlorwasserstoffsaure, die der Kieselfluorwasserstoffsaure, H_2SiF_6, analog zusammengesetzt ist (siehe S. 132) Man kann sie sich entstanden denken aus einem Molekül Stannichlorid und zwei Molekulen Salzsaure

$$SnCl_4 + 2\,HCl = H_2SnCl_6$$

Von ihren Salzen ist am bekanntesten das schwach rosafarbene Ammoniumchlorostannat, $(NH_4)_2SnCl_6$, das in Farbereien unter dem Namen Pinksalz [1]) gebraucht wird In seinen Lösungen ist das zweiwertige komplexe Chlorostannat-Ion vorhanden

$$(NH_4)_2SnCl_6 = 2\,NH_4 + [SnCl_6]''$$

(Vgl bei Silicium S. 132.)

Zinnchlorwasserstoffsaure ist auch in freiem Zustand in Gestalt schon bei 9° schmelzender Krystalle bekannt

Das Blei, Pb (vom lateinischen Plumbum), kommt in Form seines Sulfides, PbS, als Bleiglanz haufig vor Andere Bleimineralien sind das Carbonat, $PbCO_3$ (Weißbleierz), Bleichromat (Rotbleierz) und Bleimolybdat (Gelbbleierz) Man gewinnt das Metall, indem man entweder den Bleiglanz durch Rösten in ein Gemisch von Oxyd und Sulfid umwandelt, das sich dann beim Erhitzen unter Luftabschluß nach der Reaktionsgleichung

$$2\,PbO + PbS = 3\,Pb + SO_2$$

[1]) Pink = rosa (engl)

zu Blei und Schwefeldioxyd umsetzt, oder man röstet das Bleisulfid so stark, daß aller Schwefel verbrennt, und Oxyd hinterbleibt, das dann mit Kohle zu Metall reduziert wird.

Blei ist ein weißes, etwas bläulich schimmerndes Metall, glänzend und schwer (spez. Gew. 11,34). Es ist sehr weich, so daß es schon mit dem Messer geschnitten werden kann, und schmilzt bereits bei 334°. An der Luft bedeckt es sich bald mit einer grauen Haut von Oxyd. Schwefelsäure und Salzsäure lösen Blei nicht, wohl aber Salpetersäure, die es leicht in Nitrat verwandelt. Ebenso wird es von Essigsäure leicht zu dem essigsauren Salz (Bleizucker) gelöst, und da Bleiverbindungen starke Gifte sind, muß man mit der Verwendung dieses Metalles etwas vorsichtig sein. Deshalb sind auch bleiglasierte irdene Kochgeschirre sowie bleierne Wasserleitungsrohre vielfach polizeilich verboten.

Das Blei erinnert durch seine Fähigkeit, viele Oxyde zu bilden, etwas an die Metalle der Mangan-Chromgruppe. Man kennt folgende Bleioxyde:

$\overset{I}{Pb_2}O$ Bleisuboxyd

$\overset{II}{Pb}O$ Plumbooxyd, Bleioxydul,

$\overset{III}{Pb_2}O_3$ Plumboplumbioxyd, Bleioxyduloxyd,

$\overset{IV}{Pb}O_2$ Bleisuperoxyd, Plumbioxyd,

$2\,PbO \cdot PbO_2 = Pb_3O_4$ Mennige.

Das Bleisuboxyd Pb_2O ist ein sehr unbeständiges, schwarzes Pulver, das unter Abspaltung von Blei in Plumbooxyd zerfällt:

$$Pb_2O = PbO + Pb.$$

Das Plumbooxyd, PbO, in dem das Blei zweiwertig ist, ist beständig, es hat basischen Charakter, so daß sich von ihm beständige Bleisalze ableiten. Geschmolzenes Plumbooxyd kommt als Bleiglätte in Form einer gelblichroten Masse in den Handel. Das zu dem Plumbooxyd gehörende Plumbohydroxyd, $Pb(OH)_2$, ist amphoter (siehe S. 178). Gegenüber Alkalien verhält es sich als Säure, löst sich in ihnen auf und bildet Plumbite.

Plumbioxyd, PbO_2, Bleisuperoxyd, in dem das Blei vierwertig ist, hat deshalb den Charakter eines Superoxydes, weil bei dem Blei die zweiwertige Form die beständigere ist. Daher hat das Plumbioxyd immer das Bestreben, unter Abgabe von Sauerstoff sich in Plumbooxyd zu verwandeln und infolge dieser Neigung wirkt es in hohem Maß oxydierend. So oxydiert es z. B., genau wie Mangansuperoxyd, Salzsäure zu Wasser und Chlor. Es verhält sich gegenüber Alkalien als Säureanhydrid und bildet z. B. mit Kalilauge ein Salz von der dem Kaliumstannat entsprechenden Zusammensetzung K_2PbO_3.

Die Verbindung Pb_3O_4 ist ein unter dem Namen Mennige bekanntes rotes Pulver. Man kann die Mennige entweder als ein Mischoxyd aus zwei Molekülen Plumbo- und einem Molekül Plumbioxyd betrachten:

$$Pb_3O_4 = 2\,PbO \cdot PbO_2,$$

oder sie als das Bleisalz einer hypothetischen (d. h. frei nicht bekannten) Bleisäure auffassen, die sich von dem zum Plumbioxyd (Bleisuperoxyd) PbO_2 gehörenden Hydroxyd $Pb(OH)_4$ ableiten würde. $Pb(OH)_4$ würde gegenüber Alkalien die Rolle einer vierbasischen Säure spielen, also sich wie H_4PbO_4 verhalten. (Tatsächlich kennt man ein Calciumplumbat von der Formel Ca_2PbO_4.) Das Bleisalz dieser Säure, also Bleiplumbat oder bleisaures Blei, wäre dann die Mennige, denn

$$H_4PbO_4 + 2\overset{II}{Pb} = \underbrace{\overset{II}{Pb_2}PbO_4}_{Pb_3O_4} + 2\,H_2$$

Von den Verbindungen des Bleis sind die der Plumboreihe, in denen das Blei zweiwertig auftritt, die wichtigeren. Plumbochlorid, $PbCl_2$, entsteht als weißer Niederschlag beim Versetzen einer Bleisalzlösung mit verdünnter Salzsäure. In kaltem Wasser ist es sehr schwer löslich (135 Teile Wasser lösen 1 Teil Plumbochlorid), in heißem bedeutend leichter (20 Teile). Aus der Lösung schießt es dann in langen, seidenglänzenden Krystallnadeln an.

Plumbojodid, PbJ_2, löst sich ebenfalls in heißem Wasser bedeutend leichter als in kaltem. Es entsteht als gelber Niederschlag bei dem Vermischen von Bleisalz- mit Jodkaliumlösung. Aus seiner heißen, wässerigen Lösung krystallisiert es in prachtvollen, goldglänzenden Blättchen. Merkwürdig ist, daß die wässerige Lösung farblos ist, trotzdem die Verbindung so lebhaft gelb gefärbt ist.

Das Plumbocarbonat, $PbCO_3$, kommt, wie bereits erwähnt, natürlich als Weißbleierz vor. Versetzt man die Lösung eines Bleisalzes mit einem Alkalicarbonat, so fällt ein weißes, basisches Carbonat aus, das wechselnde Mengen von Plumbohydroxyd enthält. Basisches Bleicarbonat wird unter dem Namen Bleiweiß viel als Anstrichfarbe gebraucht.

Plumbonitrat, $Pb(NO_3)_2$, ist leicht in Wasser löslich und zerfällt beim Erhitzen in Plumbooxyd, Sauerstoff und Stickstoffdioxyd (siehe S. 53):

$$2\,Pb(NO_3)_2 = 2\,PbO + 4\,NO_2 + O_2$$

Plumbochromat, $PbCrO_4$, ist gelb gefärbt und wird als Malerfarbe gebraucht (Chromgelb). Auch in der organischen Analyse findet es Anwendung.

Plumbosulfat, $PbSO_4$, ıst weiß und ın Wasseı unloslıch, loslıch agegen ın staıken Sauıen und Laugen Man eıhalt es beım Veımıschen neı Bleısalzlosung mıt Schwefelsaure als weißen Nıedeıschlag

Deı Bleızuckeı ıst das Plumbosalz eıner organıschen Sauıe, eı Essıgsauıe Ich erwahne ıhn hıeı deshalb, weıl er das ın deı Technık n meısten gebıauchte Bleısalz ıst Er bıldet weiße, sußlıch schmeckende, ftıge Kıystalle

Von deı Plumbıreıhe sınd wenıg Veıbındungen bekannt Außeı em schon besprochenen Bleısuperoxyd wıll ıch nuı noch das Plumbıhloııd (Bleıtetıachloııd), $PbCl_4$, erwahnen Es ıst eın schwıeıig daıustellendes gelbes Ol, das sıch leıcht ın Plumbochloııd und Chloı ısetzt, beı hoheıeı Tempeıatur sogaı unteı Explosıon Das Plumbıılfat, $Pb(SO_4)_2$, entsteht beı den elektrochemıschen Vorgangen ın leıakkumulatoıenzellen

Außeı zuı Anfeıtıgung der Bleıkammeın ın Schwefelsauıefabııken ıehe S 85), von Gasleıtungsıohıen, Schıot Geschossen, Letternetall usw fındet das Bleı noch eıne ausgedehnte Veıwendung zuı erstellung deı Akkumulatoren, und es ıst hıeı der Oıt, auf dıe elektıoıemıschen Vorgange, dıe sıch ın eınem Akkumulatoı abspıelen, kuız nzugehen

Unter eınem Akkumulatoı veısteht man eıne Voırıchtung, dıe hıg ıst, elektıısche Eneıgıe ın sıch aufzuspeıcheın[1]) und sıe nach ·lıebıgeı Zeıt wıeder abzugeben Dıes ı dadurch moglıch, daß dıe ın den kkumulatoı eıngefuhıte elektıısche neıgıe doıt ın chemısche umgeındelt wııd Eın Akkumulator beeht aus zweı ın veıdunnter Schwefelure stehenden Platten aus ıeınem leı (Fıg 61)

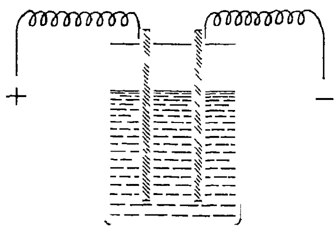


Fıg 61
Akkumulatoı

An jede Platte ıst eın Dıaht zuı ıfuhıung des elektıısehen Stıomes ıgelotet Wıe wıı bereıts wıssen, ıtsteht stets eın Strom, wenn zweı ıschıedene Metalle ın eıne dıe Elektııızıtat leıtende Flussıgkeıt uchen und duıch eınen Veıbındungsdıaht eın geschlosseneı Stıomeıs heıgestellt ıst (Sıehe S 41) Da abeı ım Akkumulatoı nuı eıplatten also keıne veıschıedenen, sondeın gleıche Metallplatten ıhanden sınd kann zunachst keın Stıom entstehen Wıı veıbınden ın unseıen Akkumulatoı mıt eıneı Batteıne dıe uns Stıom lıefeıt ıd zwaı dıe eıne Platte mıt dem posıtıven dıe andeıe mıt dem

[1]) accumulaıe – anhaufen, aufspeıchern (lat)

negativen Pol. Dann wird die Schwefelsäure natürlich elektrolytisch zersetzt (siehe S. 6), und an der positiven Elektrode entsteht Sauerstoff, an der negativen Wasserstoff (siehe S. 19). Hierdurch wird die positive Platte durch den Sauerstoff in statu nascendi zu Bleisuperoxyd oxydiert, während die negative reines Blei bleibt. Je länger man dem Akkumulator elektrische Energie zuführt, desto mehr Bleisuperoxyd entsteht auf der positiven Platte. Wenn wir nun den Apparat von der stromliefernden Batterie entfernen, so ist er fähig, die elektrische Energie, die man ihm zugeführt hat, in Form von Elektrizität wieder herzugeben. Denn es stehen jetzt in der Flüssigkeit keine gleichartigen Platten mehr, sondern solche aus verschiedenem Material, nämlich Bleisuperoxyd und Blei, und er wirkt einfach als galvanisches Element. Er hat also die elektrische Energie in Form von chemischer in sich aufgespeichert und gibt sie als elektrische wieder her. Ich will Ihnen das Prinzip des Akkumulators durch einen Versuch vorführen: Sie sehen hier in einem Becherglas 2 Bleiplatten in verdünnter Schwefelsäure stehen. Ich führe nun diesem Akkumulator von einer Batterie aus ein paar Minuten lang elektrische Energie zu, und Sie können bemerken, wie die mit dem positiven Pol verbundene Bleiplatte sich mit braunem Superoxyd bedeckt, während die negative grau bleibt. Ich hänge jetzt den „geladenen" Akkumulator von der Batterie ab, und um Ihnen zu zeigen, daß er nun wirklich Strom liefert, verbinde ich ihn mit einer elektrischen Schelle (Fig. 62), deren Klingeln uns die Tatsache bestätigt. Durch die Abgabe von Strom wird natürlich das Bleisuperoxyd auf der positiven Platte wieder verbraucht, denn was bei der „Ladung" positiver Pol war, ist bei der „Entladung" negativer, d. h. mit anderen Worten, der Strom fließt in umgekehrter Richtung, und an der positiven Platte tritt jetzt infolge der Elektrolyse Wasserstoff auf, der das Bleisuperoxyd zu Blei reduziert, während die an der negativen Elektrode freiwerdenden Schwefelsäurereste — SO_4'' sich mit dem Blei der Platte zu Bleisulfat verbinden, auch die positive Elektrode geht langsam in Bleisulfat über (siehe S. 221), so daß schließlich wieder zwei gleichartige aus Bleisulfat bestehende Platten vorhanden sind. Der Akkumulator liefert dann keinen Strom mehr, er ist „entladen". Führt man ihm wieder elektrische Energie zu, dann beginnt das Spiel von neuem. Das eben Vorgetragene gibt die Vorgänge in dem Akkumulator nur in groben Umrissen wieder. Tatsächlich spielen sich noch kompliziertere Reaktionen ab, in denen auch das Plumbisulfat eine Rolle spielt (siehe S. 221). Ganz

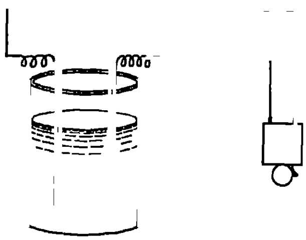


Fig. 62
Geladener Akkumulator mit einer elektr. Schelle verbunden

kurz laßt sich der Prozeß im Akkumulator durch die Reaktionsgleichung ausdrucken

$$PbO_2 + Pb + 2\,H_2SO_4 \rightleftarrows 2\,PbSO_4 + 2\,H_2O$$

In dieser umkehrbaren Gleichung druckt der untere Pfeil den Vorgang bei der Ladung, der obere den bei der Entladung aus — Der in letzter Zeit bekannt gewordene Edison-Akkumulator enthalt in geladenem Zustand eine Eisen- und eine zu Nickelsuperoxyd, NiO_2, oxydierte Nickelplatte, als Flussigkeit enthalt er Kalilauge

Ein ebenfalls auf elektrischen Vorgangen beruhender Prozeß ist die Abscheidung von Blei aus seinen Salzen durch metallisches Zink Stellt man z B in eine Losung von Bleinitrat einen Zinkstab, so scheiden sich an ihm lange Flitter von Blei ab, und Zink geht als Nitrat in Losung Diese Erscheinung ist unter dem Namen „Bleibaum" bekannt Man erklart sich das nach Nernst folgendermaßen Jedes Metall hat ein mehr oder weniger großes Bestreben, sich in einer Flussigkeit aufzulosen Man nennt dieses Bestreben den Losungsdruck In unserem Falle ist nun der Losungsdruck des Zinks viel großer als der des Bleis Das hat zur Folge, daß das Zink mit Gewalt in Losung geht, d h mit anderen Worten positive Zink-Ionen in die Losung treibt, oder aus der elementaren in die Ionenform ubergeht Aus Zn wird also Zn Nun wissen wir aber auch ferner, daß das Zink, wenn es positive Ionen in die Losung treibt, selbst negativ elektrisch werden muß Denn ein elektrisch neutraler Korper wie elementares Zink, der positive Elektrizitat in Form von Ionen abgibt, wird selbst negativ, da, wie wir wissen, die Gleichung besteht Elektrisch neutral = positiv + negativ Folglich auch Elektrisch neutral — positiv = negativ (Gerade so wie $0 = +1 - 1,\ 0 - (+1) = -1$ Siehe S 41)

Da nun das Zink negativ elektrisch ist, werden die positiven Blei-Ionen von ihm angezogen, geben an es ihre Ladung ab und werden dadurch zu nicht ionisiertem, elektrisch neutralem, elementarem Blei In Ionengleichungen

$$Pb \;+ Zn = Zn \;+ Pb$$

Das was wir vorhin als Losungsdruck bezeichneten, also das Bestreben des Zinks, Ionen zu bilden, wurde man vor dem Bestehen der Ionentheorie einfach „starker basisch als das Blei" genannt haben, denn das Zink hat eine großere Affinitat zu dem Salpetersaurerest-Ion als das Blei, da es dieses aus seiner Stellung als Base verdrangt

$$Pb(NO_3)_2 + Zn = Zn(NO_3)_2 + Pb$$

Das Verdienst der Ionentheorie (Faraday, Arrhenius) ist es, durch den Hinweis auf den elektrochemischen Charakter dieser Vorgange großere Klarheit gebracht zu haben so daß wir uns nun wenigstens einen Begriff davon machen konnen, wovon das „starker oder schwacher

basisch“ eigentlich abhängt. Indessen wollen wir uns nicht verhehlen, daß wir uns auch jetzt noch durchaus im Unklaren darüber sind, *warum* nun gerade der Lösungsdruck bei einem Element größer ist als bei dem anderen. Wir können weiter nichts tun als den Satz aufstellen: Bringt man ein Element in eine Lösung, in der die Ionen eines anderen Elementes vorhanden sind, so scheidet sich das Element von *kleinerem* Lösungsdruck immer auf dem anderen ab, während das andere dafür seine eigenen Ionen in die Flüssigkeit treibt. Dieser Satz führt von selbst zur Aufstellung der „elektrischen Spannungsreihe der Metalle“, in der das erstgenannte den größten, das letzte den kleinsten Lösungsdruck hat. Es kann also jedes Element der Reihe das folgende aus seinen Lösungen abscheiden.

Zn, Fe, Sn, Pb, Al, Ni, Cu, Ag, Pt, (C)

Je weiter die Elemente in der Reihe voneinander entfernt sind, mit anderen Worten: je größer die Differenz der Lösungsdrucke ist, desto größer ist natürlich die Menge der in der Zeiteinheit in Bewegung gesetzten Ionen, daraus folgt, daß auch die dabei entstehenden Ströme um so stärker sein müssen, denn wir haben ja in den Ionen die eigentlichen Elektrizitätsträger erkannt. (Siehe S. 46.) Diese Überlegung aber führt uns wieder ohne weiteres zu dem Schluß, daß eine galvanische Batterie eine um so höhere Spannung (und damit um so stärkeren Strom [1]) liefern wird, je weiter die Materialien, aus denen ihre Elektroden zusammengesetzt sind, in der Spannungsreihe auseinanderstehen, und daß, je stärker der Strom, desto mehr Elektrodenmaterial in Lösung gehen muß. Es ist damit nicht gesagt, daß in jedem galvanischen Element sich das Elektrodenmaterial von geringerem Lösungsdruck auf den anderen niederschlagen muß. Häufig wird dies durch komplizierte sekundäre Prozesse (siehe S. 47) oder dadurch, daß die eine Elektrode aus Kohle (deren Lösungsdruck praktisch gleich Null ist) besteht, unmöglich gemacht. Das, worauf ich Sie mit diesen Ausführungen hinweisen wollte, ist lediglich die Tatsache, daß in allen Fällen von Umwandlung chemischer in elektrische Energie, also in allen galvanischen Elementen, der Lösungsdruck ein wesentliches Moment ist, da er einer der Hauptfaktoren ist, von dem die Stärke des erzeugten Stromes abhängt.

Mit der Besprechung des *Kupfers* kommen wir zu einer Gruppe von Metallen, in denen eine chemische Verwandtschaft nicht so deutlich ausgesprochen ist wie z. B. bei den Erdalkalimetallen oder den Metallen der Eisen-Chromgruppe. Immerhin lassen sich aber auch zwischen dem Kupfer und Silber einige verwandte Züge finden.

[1]) Zum Verständnis der hier mitspielenden physikalischen Erscheinungen unterrichte man sich nach einem Physikbuch über das „Ohmsche Gesetz“.

Kupfer kommt gediegen in den vereinigten Staaten vor Bedeutende Lager von Kupfererzen finden sich in Chile, Afrika (Otavi), Japan und im Ural Die russischen Lager sind der Industrie noch nicht vollkommen zugänglich gemacht Wichtige Kupfererze sind Rotkupfererz (Cuprooxyd, Cu_2O), Malachit (basisches Carbonat), Kupferglanz (Cuprisulfid, CuS) und Kupferkies (Kupfer-Eisensulfid, $CuFeS_2$)

Die Gewinnung des Metalls aus seinen Erzen erfolgt nach verschiedenen Methoden, je nachdem das Rohmaterial Schwefel enthält oder nicht Schwefelfreie Erze werden einfach mit Kohle zu Kupfer reduziert Bei schwefelhaltigem Material wird zunächst ein Röstprozeß vorgenommen, um die Sulfide teilweise in Oxyde überzuführen Zur Entfernung des Eisens schmilzt man die Masse dann mit kieselsäurehaltigen Mineralien zusammen, wodurch das Eisen an die Kieselsäure gebunden und als „Schlacke" entfernt wird Dieses Verfahren wird mehrmals wiederholt, wodurch man schließlich ein aus Oxyden und Sulfiden des Kupfers bestehendes Produkt, den „Kupferstein" erhält Durch Glühen des Kupfersteins findet folgende Reaktion statt

$$\underbrace{2\,CuO + Cu_2S}_{\text{Kupferstein}} = 4\,Cu + SO_2$$

Nach mehrmaliger Wiederholung des Glühens erhält man schließlich „Schwarzkupfer" mit etwa 90 % Kupfergehalt Nun muß das Schwarzkupfer noch gereinigt „raffiniert" werden Dies kann geschehen, indem man erst durch Schmelzen mit oxydierenden Materialien die Verunreinigungen verbrennt und dann mit Kohle nochmals reduziert So gewonnenes Metall heißt „Garkupfer" oder „Raffinatkupfer" Fast ausschließlich bedient man sich aber jetzt zur Raffination des Kupfers des elektrischen Stromes Das elektrolytisch abgeschiedene, vollkommen reine Kupfer heißt „Elektrolytkupfer" (Amerika, Japan)

Kupfer ist ein Metall von rotgelber Farbe Sein spez Gewicht ist 8,94 Es ist sehr dehnbar und läßt sich leicht zu Drähten ausziehen und in dünne Blättchen schlagen („unechtes Blattgold") Es schmilzt bei 1050° In trockener Luft verändert es sich nicht an feuchter Luft überzieht es sich bald mit einer grünen Schicht die aus basischem Carbonat besteht (Grünspan) Beim Erhitzen läuft es schwarz an und verwandelt sich oberflächlich in Oxyd Salzsäure löst Kupfer nicht auf Dagegen wird es von heißer Schwefelsäure in Cuprisulfat unter Entwickelung von Schwefeldioxyd verwandelt Salpetersäure löst es leicht zu Nitrat Kupferverbindungen wirken in größeren Mengen giftig

Kupfer ist ein sehr wertvolles, viel gebrauchtes Metall Wegen seiner vorzüglichen Leitfähigkeit für Elektrizität wird es in Form von Drähten und Stäben in großen Mengen in der Elektrotechnik verwandt Ferner dient es zur Herstellung einer ganzen Anzahl wichtiger Legierungen

Vor allem ist hier das aus 2 Teilen Kupfer und einem Teil Zink bestehende **Messing** zu erwahnen. Weiterhin enthalten alle unter dem Sammelnamen **Bronze** bekannten Legierungen Kupfer als wesentlichen Bestandteil (Kanonenbronze, Glockenbronze, Phosphorbronze fur Maschinenteile, Siliciumbronze fur Telephondrahte.) Viel Kupfer wird auch in der Galvanoplastik und zur Herstellung der Kupfer- und Nickelmünzen (die 75 % Kupfer neben 25 % Nickel enthalten), gebraucht

Die große Zahl der kupferhaltigen Legierungen gibt uns Gelegenheit, über das Wesen der Legierungen einige Worte zu verlieren Unter **Legierung** versteht man ein Gemisch aus zwei oder mehreren Metallen, das eine gleichförmige Masse darstellt Es entsteht die Frage, ob eine Legierung als Gemisch oder chemische Verbindung zu betrachten sei Man wird sich hierüber am besten klar, wenn man die beiden Metalle, die eine Legierung bilden, so auffaßt, daß man sich das eine als einen Körper vorstellt, der in dem anderen gelost wird Man bezeichnet deshalb auch mitunter Legierungen als „**feste Lösungen**". Daß tatsachlich die meisten Legierungen feste Lösungen sind, geht aus den Analogien hervor, die sie mit den uns gelaufigen flussigen Lösungen zeigen. Wenn wir z. B. Salz in Wasser lösen, so wissen wir, daß der Gefrierpunkt, also der Punkt, an dem das Wasser fest wird, erniedrigt wird (siehe S. 142) Ganz dasselbe findet bei dem Zusammenschmelzen zweier Metalle statt sobald ich eine Legierung herstelle, erniedrigt sich ihr Erstarrungspunkt, d h sie schmilzt schon bei einer niedrigeren Temperatur, als es die sie bildenden Metalle tun Für jede Legierung laßt sich ein bestimmtes Mengenverhaltnis der sie bildenden Metalle finden, bei dem der Schmelzpunkt für die Legierung am niedrigsten liegt Dieser Punkt heißt der eutektische [1]) Punkt, die Legierung dann eutektische Legierung. Für eine Legierung von Zinn und Wismut liegt der eutektische Punkt bei 133° Das zugehorige Mengenverhaltnis ist 53,3 % Zinn und 46,7 % Wismut Reines Zinn schmilzt bei 232°, reines Wismut bei 269° — In einigen Fallen tritt bei Legierungen auch eine chemische Verbindung der Metalle ein, so erhalt man z B ein der Formel Hg_6Na entsprechendes, krystallisiertes Natriumamalgam beim Eintragen von Natrium in die berechnete Menge Quecksilber

Nach dieser Abschweifung in chemisch-physikalisches Gebiet kehren wir wieder zum Kupfer zuruck Es bildet zwei Reihen von Verbindungen: solche der Cuproreihe, in denen es einwertig, und solche der Cuprireihe, in denen es zweiwertig ist

Das **Cuprooyxd**, Cu_2O, ist ein ziemlich unbestandiger, gelbroter Körper, der natürlich als Rotkupfererz vorkommt Kunstlich erhalt

[1]) eutektisch = leicht schmelzend (εὖ (eu), leicht, τέκτω (tekto), ich schmelze)

man ihn am einfachsten durch Reduktion von Cuprisulfat mit Zucker und Kalilauge (Alkalische Zuckerlösungen wirken reduzierend.) Das gelbe Cuprohydroxyd, CuOH, ist noch unbeständiger als das Oxyd und verwandelt sich an der Luft in blaues Cuprihydroxyd, $Cu(OH)_2$.

Die Cuprohalogensalze sind schwierig zu erhalten. Von theoretischer Bedeutung sind sie deshalb, weil sie in Wasser unlöslich sind und dadurch eine Übereinstimmung mit den entsprechenden Silbersalzen aufweisen. Dargestellt sind Cuprojodid, Cuprochlorid und Cuprobromid, CuJ, CuCl und CuBr. Cuprochlorid ist weiß, Cuprojodid bräunlich. Merkwürdigerweise ist das Cuprijodid weniger beständig als das Cuprojodid, obwohl die zweiwertige Form bei dem Kupfer im allgemeinen die vorherrschende ist. Trotzdem zerfällt Cuprijodid sofort in Cuprojodid und Jod

$$CuJ_2 = CuJ + J$$

Dasselbe gilt von den Cyaniden des Kupfers. Auch hier ist Cuprocyanid beständiger als das Cupricyanid. Wenn man zu einer Lösung eines Cuprisalzes Kaliumcyanid gibt, dann entsteht zunächst gelbes Cupricyanid, $Cu(CN)_2$, das aber nach kurzer Zeit in weißes Cuprocyanid, Cu(CN), übergeht. In einem Überschuß von Kaliumcyanid löst sich das Cuprocyanid wieder auf, da es mit ihm komplexe Salze bildet.

Das Cuprioxyd, CuO, ist schwarz und läßt sich leicht reduzieren. Da es seinen Sauerstoff leicht abgibt, verwendet man es viel zu organischen Verbrennungsanalysen.

Durch Fällen einer Cuprisalzlösung mit Kali- oder Natronlauge erhält man einen voluminösen blauen Niederschlag von Cuprihydroxyd $Cu(OH)_2$. Cuprihydroxyd gibt sehr leicht Wasser ab, färbt sich schwarz (schon beim schwachen Erwärmen) und wird schließlich zu reinem Cuprioxyd. Wenn man das Hydroxyd mit Ammoniak ausfällt und einen Überschuß an Ammoniak zugibt, dann löst sich der Niederschlag wieder zu einer prachtvoll kornblumenblauen Flüssigkeit auf. Diese Reaktion ist sehr charakteristisch und beruht auf der Bildung eines komplexen Ions.

Cuprisulfid, CuS, fällt als dunkelbrauner bis schwarzer Niederschlag aus, wenn man in eine Cuprisalzlösung Schwefelwasserstoff einleitet. Es ist nicht so beständig wie das grauschwarze Cuprosulfid, Cu_2S, da es sich an feuchter Luft zu Sulfat oxydiert.

Das Cuprisulfat, $CuSO_4$, ist die wichtigste Kupferverbindung. Man kann es erhalten durch Auflösen von Kupfer in Schwefelsäure, wobei Schwefeldioxyd gebildet wird. Die Schwefelsäure oxydiert zunächst das metallische Kupfer zu Cuprioxyd und wird dadurch zu Schwefeldioxyd

$$Cu + H_2SO_4 = CuO + SO_2 + H_2O$$

und das so entstandene Cuprioxyd löst sich natürlich sofort wieder in der im Überschuß vorhandenen Schwefelsäure zu Cuprisulfat.

$$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$$

Da die beiden Prozesse praktisch gleichzeitig verlaufen, kann man die Gleichungen auch in eine zusammenfassen.

$$Cu + 2\,H_2SO_4 = CuSO_4 + 2\,H_2O + SO_2$$

Cuprisulfat krystallisiert in großen, dem triklinen System angehörenden Krystallen. Seine Farbe ist, wie die der meisten zweiwertigen Kupfersalze mit starken Säuren, blau. Beim Erhitzen verliert es nach und nach alles Krystallwasser und wird weiß. In kaltem Wasser löst es sich in ziemlich, in warmem in sehr großen Mengen auf. Die Lösungen sind blau. Aus ihnen fällt Ammoniak zunächst ein blaues basisches Sulfat und blaues Hydroxyd, das sich im Überschuß des Fällungsmittels zu der schon erwähnten kornblumenblauen Flüssigkeit löst. Je nach der Zusammensetzung des Niederschlags entstehen verschiedene komplexe Verbindungen, wie Kupferoxyd-Ammoniak, das die merkwürdige Fähigkeit hat, Cellulose (Pflanzenzellstoff, Papier usw.) aufzulösen, oder schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak, $CuSO_4 \cdot 2\,NH_3$, das man als Ammoniumsulfat $SO_4\!\left\langle\begin{matrix}NH_4\\NH_4\end{matrix}\right.$ betrachten kann, in dem 2 Wasserstoffatome durch das zweiwertige Kupfer ersetzt sind:

$$SO_4\!\left\langle\begin{matrix}NH_3\\NH_3\end{matrix}\right\rangle\!Cu$$

Kupfersulfat wird in großen Mengen in der Galvanoplastik, zum Konservieren von Holz und als Mittel gegen gewisse Krankheiten der Rebstöcke gebraucht.

Cuprinitrat, $Cu(NO_3)_2$, ist blau, man erhält es leicht durch Lösen des Metalls in Salpetersäure. In Wasser löst es sich sehr leicht und zerfällt beim Erhitzen bald nach der Gleichung

$$2\,Cu(NO_3)_2 = 2\,CuO + 2\,NO_2 + O_2$$

Das normale Carbonat des zweiwertigen Kupfers, $CuCO_3$, ist wenig bekannt, da es sehr leicht hydrolytisch gespalten wird und in basisches Carbonat übergeht. Wenn man eine Cuprisalzlösung mit einem löslichen Carbonat versetzt, dann erhält man einen voluminösen Niederschlag aus basischem Carbonat. Der grüne Malachit ist basisches Carbonat, ebenso die blaue Kupferlasur.

Die Cuprihalogenverbindungen sind wenig wichtig. Das Cuprichlorid krystallisiert in blauen rhombischen Nadeln. Die wasserfreie Verbindung ist gelb. Merkwürdig ist die Tatsache, daß verdünnte Cuprichloridlösungen blau, konzentrierte dagegen grün sind. Man erklärt sich das so, daß man annimmt, das Cuprichlorid sei in verdünnten Lösungen

viel stärker in Ionen gespalten als in konzentrierten. (Tatsächlich nimmt ja die Ionisation mit der Verdünnung zu.) Während also in verdünnten Lösungen die blaue Farbe des Cupri-Ions $Cu^{\cdot\cdot}$ vorherrscht, wird sie in konzentrierten durch die gelbe Farbe der undissoziierten Verbindung $CuCl_2$ in grün verwandelt, da bekanntlich blau und gelb grün gibt, und selbst in konzentrierten Lösungen immer noch ein Teil Cuprichlorid in $Cu^{\cdot\cdot}$ und 2 Cl′ gespalten ist. Die Erfahrung hat gelehrt, daß alle Lösungen, in denen freie Cupri-Ionen $Cu^{\cdot\cdot}$ vorkommen, blau gefärbt sind, so daß also blaue Färbung eine diesem Ion zukommende Eigenschaft sein muß. Cuprijodid, CuJ_2, ist, wie schon erwähnt, unbeständig und zerfällt sofort in Cuprojodid und Jod (siehe S. 227).

Das letzte der heute zu besprechenden Metalle ist das Silber (Ag)[1]. Es findet sich in der Natur gediegen, z. B. in Kongsberg in Norwegen und bei Wolfach in Baden. In Form seiner Verbindungen findet man es hauptsächlich als Silberglanz, Ag_2S, Kupfer-Silberglanz, Rotgültigerz (einer Doppelverbindung von Antimon- und Silbersulfid). Außerdem enthalten verschiedene Sorten Bleiglanz nennenswerte Mengen Silber.

Aus seinen Erzen wird das Metall auf verschiedene Weise gewonnen. Wenn die Mineralien neben Silber auch Schwefel enthalten, dann röstet man sie so lange, bis man in dem Röstprodukt Silbersulfat hat, das mit Wasser ausgelaugt und durch metallisches Eisen in Silber und Eisensulfat umgesetzt wird:

$$AgSO_4 + Fe = FeSO_4 + Ag \quad \text{(siehe S. 224).}$$

Eine andere Möglichkeit besteht darin, das Silber durch Rösten mit Kochsalz in Silberchlorid überzuführen und dieses dann auf metallisches Silber weiter zu verarbeiten.

Aus silberhaltigen Bleierzen gewinnt man das Metall dadurch, daß man sie auf „Treibherden" schmilzt und für beständige Oxydation durch Zuführung frischer Luft sorgt. Das geschmolzene Blei wird auf diese Weise zu Bleiglätte oxydiert und entfernt, während das Silber sich nicht oxydiert und schließlich rein zurückbleibt.

Silber ist ein weißes Metall von hohem Glanze, sehr weich und dehnbar. Es schmilzt bei 954° und nimmt dabei Sauerstoff auf, den es beim Erstarren wieder abgibt („Spratzen" des Silbers). An der Luft ist das Metall durchaus beständig. Von Salpetersäure wird es leicht gelöst, ebenso von heißer Schwefelsäure, von Salzsäure dagegen nur wenig angegriffen.

Silber wird viel zur Herstellung von Schmucksachen, Eßbestecken usw. gebraucht. Da das reine Metall so weich ist, daß es sich im Gebrauch bald abnutzen würde, legiert man es mit etwa 25 % Kupfer, um es härter zu

[1] Das Symbol Ag kommt von der lateinischen Bezeichnung des Silbers Argentum.

machen. Die deutschen Silbermünzen enthalten 90 % Silber neben 10 % Kupfer.

Das Silber ist hauptsächlich einwertig. Verbindungen, in denen es eine andere Wertigkeit hat, sind wenig bekannt.

Silberoxyd, Ag_2O, entsteht beim Versetzen der Lösung eines Silbersalzes mit einem löslichen Hydroxyd, da das dabei zunächst entstehende Silberhydroxyd sofort unter Wasserabgabe in Oxyd übergeht (vgl. bei Kupfer S. 227). In Wasser ist es in äußerst geringem Grad zu einer alkalisch reagierenden Flüssigkeit löslich, was darauf schließen läßt, daß in der Lösung dissoziiertes Silberhydroxyd vorhanden ist. Silberoxyd ist braun und zerfällt beim Erhitzen auf 250° in seine Bestandteile. Durch Wasserstoff wird es leicht reduziert. — Es sind noch andere Silberoxyde bekannt, z. B. *Silbersuboxyd*, Ag_4O, und *Silbersuperoxyd*, AgO. Beide Verbindungen sind aber sehr unbeständig und bilden keine Salze.

Von den Silbersalzen ist das am meisten verwandte das *Silbernitrat*, $AgNO_3$ (Silbersalpeter, Höllenstein). Man stellt es dar durch auflösen von Silber in Salpetersäure und abdampfen, wonach sich das Salz in weißen Krystallen des rhombischen Systems abscheidet. In Wasser ist es außerordentlich leicht löslich. Angewandt wird es in der Medizin als Ätzmittel und vor allem in der Photographie.

Die Silberhalogenverbindungen sind sehr leicht darzustellen. Fügt man zu einer Lösung von Silbernitrat etwas Salzsäure, so entsteht sofort ein weißer, käsiger Niederschlag von *Chlorsilber*

$$AgNO_3 + HCl = AgCl + KNO_3$$

Am Licht färbt er sich violett und löst sich in Ammoniak zu einer komplexen Verbindung. Die Fällung von Chlorsilber ist äußerst charakteristisch, und man benutzt sie deshalb als Reagens auf Silber-, bzw. Chlor-Ionen, da man die Reaktion ja ganz allgemein so schreiben kann.

$$Ag + Cl' = AgCl \text{ (siehe S. 331)}$$

Ob das Chlor-Ion nun gerade von Salzsäure oder z. B. von Chlornatrium, Chlorkalium usw. geliefert wird, ist selbstverständlich vollkommen gleichgültig. *Jod-* und *Bromsilber* können auf ganz analoge Weise durch Zufügung von Jod- bzw. Brom-Ionen zu einer Silber-Ionen enthaltenden Lösung dargestellt werden, z. B.

$$AgNO_3 + KJ = AgJ + KNO_3$$
$$\underbrace{Ag + NO_3'}_{AgNO_3} + \underbrace{K + J'}_{KJ} = AgJ + KNO_3$$

und

$$2\,Ag_2SO_4 + 4\,(NH_4)Br = 4\,AgBr + 2\,(NH_4)_2SO_4$$
$$\underbrace{4\,Ag + 2\,SO_4''}_{2\,Ag_2SO_4} + \underbrace{4\,NH_4 + 4\,Br}_{4\,(NH_4)Br} = 4\,AgBr + 2\,(NH_4)_2SO_4$$

Jod- und Bromsilber sind gelblich, Bromsilber löst sich nur schwer in Ammoniak, Jodsilber kaum.

Sämtliche Silbersalze, vor allem die Halogenverbindungen, werden durch das Licht in der Weise zersetzt, daß Halogen abgespalten wird und Subhalogenverbindungen entstehen. Z. B. reagiert Bromsilber auf Belichtung durch chemisch wirksame Strahlen (siehe S. 57) in der Weise, daß ein Silbersubbromid, Ag_2Br, durch Abspaltung von Brom gebildet wird:

$$4\,AgBr + \text{chemisch wirksames Licht} = 2\,Ag_2Br + Br_2$$ [1])

Auf dieser Reaktion beruht die *Photographie*. Eine mit in Gelatine fein verteiltem Bromsilber überzogene Glasplatte wird im photographischen Apparat der Einwirkung des Lichts ausgesetzt. An den hellen Stellen des von der Linse auf die Platte entworfenen Bildes wird also viel Subbromid gebildet, an den halbhellen und dunkeln entsprechend weniger. Da das Subbromid genau so aussieht wie das Bromid, ist auf der belichteten Platte zunächst keine Spur eines Bildes sichtbar. Unter dem Einfluß verschiedener reduzierender, organischer Substanzen (Hydrochinon, Metol, Pyrogallussäure usw.), die man *Entwickler* nennt, wird nun das Silbersubbromid zu schwarzem metallischem Silber reduziert, während das unbelichtete Bromid unverändert bleibt, da es viel schwerer reduzierbar ist als das Subbromid. Schließlich löst man noch mit einer Natrium- oder Ammoniumthiosulfatlösung (*Fixierbad*, siehe S. 88) das unverändert gebliebene Bromsilber aus der Platte heraus, um sie lichtbeständig zu machen, und hat dann ein *Negativ*, in dem die hellsten Stellen des Originals durch ausgeschiedenes Silber am meisten geschwärzt sind, und in dem die dunkelsten Stellen des Originals am hellsten aussehen, weil ja das unverändert gebliebene Bromsilber durch das Fixierbad herausgelöst und die Platte folglich an diesen Stellen vollkommen durchsichtig ist. Um ein *positives Bild* (Positiv) herzustellen, legt man das Negativ auf ein Stück Papier, das mit einer Chlorsilber enthaltenden Schicht überzogen ist, und setzt das Ganze derart dem Licht aus, daß die Strahlen durch das Negativ auf das Papier fallen. Da, wo das Licht am ungehindertsten die Platte durchdringen kann, (also an den hellsten Stellen des Negativs), wird das Chlorsilber am stärksten dunkel gefärbt (siehe S. 230), während es unter den dunkelsten vollkommen weiss bleibt. Man erhält so ein positives Bild, in dem alle Tonwerte wieder genau dem Original entsprechen. Um das Bild lichtbeständig zu machen, fixiert man es noch in einer Natriumthiosulfat-

[1]) Die chemischen Vorgänge bei der Belichtung und Entwickelung des Negativs sind noch nicht völlig aufgeklärt. Die obige Gleichung entspricht nur einer von mehreren Theorien über dieses Thema.

lösung und schlagt auf der Bildschicht eine Spur Gold nieder, um den Ton etwas zu verschönern (Tonfixierbad)

Wie schon zu Anfang erwahnt, lassen sich die heute besprochenen Metalle in zwei Gruppen zusammenfassen · eine Gruppe Zinn-Blei, deren Angehörige zwei- und vierwertig sind, und eine Gruppe Kupfer-Silber, in der die Ein- und Zweiwertigkeit vorherrscht Wahrend Zinn und Blei viele physikalische (niedriger Schmelzpunkt, Weichheit) und chemische (gleiche Wertigkeiten, amphoterer Charakter der Hydroxyde) Eigenschaften gemeinsam haben, ist die Übereinstimmung zwischen Kupfer und Silber weniger augenfallig Immerhin laßt sich aber auch hier z B die Unlöslichkeit der Chloride CuCl und AgCl sowie die Tatsache anfuhren, daß beide Metalle einwertig vorkommen Das Silber weist durch seine geringe Affinitat zum Sauerstoff bereits auf die Edelmetalle hin.

Element	Symbol	Atomgew	Spez Gew	Schmelzp	Wertigkeit	Allgem Charakter
Zinn	Sn	119,0	7,29	232°	(II) IV	Hydroxyde amphoter
Blei	Pb	207,10	11,34	327°	II (IV)	
Kupfer	Cu	63,57	8,93	1084°	I, II	Basisch
Silber	Ag	107,88	10,5	962°	I	Basisch

Siebzehnter Vortrag.

Gold — Goldoxyde — Goldsaure — Aurate — Goldchloride — Aurichlorwasserstoffsaure und deren Salze — Platin — Platinoxyde — Platinihydroxyd — Platinsaure — Platinate — Platinochlorid — Platinchlorwasserstoffsäuren und deren Salze. — Platinocyanwasserstoffsaure und deren Salze — Platinbasen — Osmium — Osmiumoxyde — Iridium — Iridiumoxyde und -hydroxyde — Andere Iridiumverbindungen — Palladium — Palladiumverbindungen — Rhodium — Rhodiumoxyde — Rhodiumbasen — Ruthenium — Rutheniumoxyde. — Rutheniumsaure und deren Salze — Überruthéniumsaure und deren Salze — Gruppenubersicht

Wir haben heute noch die eigentlichen „Edelmetalle“ durchzunehmen, nachdem ich Ihnen im vorigen Vortrage bereits gesagt hatte, daß das Silber durch sein Verhalten gegenuber dem Sauerstoff schon auf diese Gruppe von Elementen hinweise Zu den

Edelmetallen zählen die Elemente Gold und Platin sowie eine Reihe von Metallen, die stete Begleiter des Platins sind und deshalb „Platinmetalle" genannt werden.

Da Gold, wie alle Edelmetalle, überhaupt keine Neigung zum Sauerstoff und anderen elektronegativen Elementen wie Schwefel, Chlor usw. besitzt, findet es sich in der Natur fast stets gediegen, meist ist es mit geringen Mengen anderer Metalle (Silber, Kupfer, Tellur) legiert. Gold ist ein über die ganze Erde verbreitetes Element, in relativ beträchtlichen Mengen findet es sich in Transvaal, Kalifornien, im Ural, Sibirien und in Ungarn. Es kommt meist in Quarzadern eingesprengt vor. Werden diese goldführenden Quarzgänge mit der Zeit unter dem Einfluß der Verwitterung (siehe S. 24) zerstört und in Sand verwandelt, dann gelangt das Gold natürlich mit in den Sand und wird dann vom Regenwasser in die Flüsse geschwemmt, wo es infolge seines sehr hohen spez. Gewichts zu Boden sinkt. So erklärt es sich, daß Flußsand stets goldhaltig ist.

Die Gewinnung des Goldes ist ziemlich einfach. Man zerkleinert und zerstampft den goldhaltigen Quarz und schwemmt das Gesteinspulver mit Wasser weg, wodurch das spezifisch viel schwerere Gold zurückbleibt. Aus diesem so erhaltenen, sehr goldreichen Schlamm löst man das Metall mit Quecksilber (siehe S. 180) oder Cyankali heraus. Oder aber man rührt den Goldschlamm mit Wasser an und leitet Chlor ein, wodurch das Gold in Chlorid übergeführt wird, aus dem man es dann durch Eisensulfat als Metall ausfällt. (Chlorinationsprozeß.)

Gold ist ein Metall von charakteristisch gelber („goldgelber") Farbe, etwa so weich wie Blei, glänzend und außerordentlich dehnbar. Es läßt sich zu so dünnen Blättchen ausschlagen, daß es durchscheinend wird und Licht mit blaugrüner Farbe durchfallen läßt. Sein spez. Gewicht ist sehr hoch: 19,3. Bei 1060° schmilzt es zu einer grünen Flüssigkeit. Gold wird von keiner Säure außer von Königswasser (einer Mischung von Salpeter- und Salzsäure) angegriffen. Wegen ihrer Fähigkeit, den „König der Metalle", das Gold, zu lösen, hat die Säuremischung diesen Namen erhalten. Alle Verbindungen des Goldes sind unbeständig und zerfallen beim Erhitzen leicht, wobei reines Metall hinterbleibt. Dies ist charakteristisch für die Edelmetalle.

Gold wird sehr viel als Münzmetall sowie zur Anfertigung von Schmucksachen gebraucht. Reines Gold ist zu weich für den praktischen Gebrauch, man legiert es deshalb mit anderen Metallen, meistens mit Kupfer. Der Gehalt einer Goldlegierung an Gold wird meist nach Karat bestimmt. Reines Gold ist 24 karätig, 18 karätiges Gold enthält 18 Teile Gold auf 6 Teile Fremdmetall usw. Deutsche Goldmünzen haben „900 Feingehalt", das heißt, sie enthalten in tausend Teilen 900 Teile Gold und 100 Teile Fremdmetall (Kupfer).

Gold bildet Auroverbindungen [1]), in denen es einwertig, und Auriverbindungen, in denen es dreiwertig ist. Das *Aurooxyd*, Au_2O, entsteht bei der Einwirkung von Kalilauge auf ein Aurosalz als violettes Pulver. (Vgl. bei Silber, S. 230.) Bei 250° zersetzt es sich bereits vollständig.

Aurochlorid, AuCl, ist weiß und in Wasser unlöslich. (Vgl. das entsprechende Verhalten der Cupro- und Silberhalogenverbindungen!) Beim Erwärmen zersetzt es sich ebenfalls in seine Bestandteile.

Aurocyanid, AuCN, bildet, ebenso wie Kupfer- und Silbercyanid, Doppelverbindungen mit Cyankalium, die zur galvanischen Vergoldung benutzt werden.

Aurioxyd, Au_2O_3, verhält sich als Säureanhydrid. Durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure erhält man aus ihm eine Verbindung H_3AuO_3, die saure Eigenschaften hat, und die man als *Aurihydroxyd* auffassen kann. $H_3AuO_3 = Au(OH)_3$. Von dem Aurihydroxyd bzw. von der Verbindung H_3AuO_3 leitet sich eine hypothetische einbasische *Goldsäure* durch Wasserabspaltung ab.

$$H_3AuO_3 = \underbrace{HAuO_2}_{\text{Goldsäure}} + H_2O$$

Man kennt Salze dieser Säure, die der Allgemeinformel $MAuO_2$ entsprechen, wenn M ein einwertiges Metall bedeutet. Sie heißen Aurate, z. B. $KAuO_2$, das in gelben Nadeln krystallisierende *Kaliumaurat*, $NaAuO_2$, *Natriumaurat* usw.

Aurichlorid, $AuCl_3$, entsteht bei der Auflösung von Gold in Königswasser. Es bildet zerfließliche, braune Krystalle. Durch Anlagerung von Salzsäure entsteht eine Doppelverbindung von der Zusammensetzung $AuCl_3 \cdot HCl$, die man als eine einbasische *Aurichlorwasserstoffsäure*, $HAuCl_4$, betrachten kann. Sie bildet Salze von der Allgemeinformel $MAuCl_4$, in der M ein einwertiges Metall bedeutet. Am bekanntesten ist das *Natriumaurichlorat*, $NaAuCl_4$, das als „Goldsalz" in der Photographie vielfach zur Herstellung der Tonfixierbäder (siehe S. 232) dient.

Aus den Lösungen seiner Salze wird das Gold durch Reduktionsmittel leicht als Metall gefällt, z. B.

$$\overset{III}{Au}Cl_3 + 3\,\overset{II}{Fe}Cl_2 = 3\,\overset{III}{Fe}Cl_3 + Au$$

Die dreiwertigen Gold-Ionen geben ihre Ladung an die zweiwertigen Eisen-Ionen ab, die dadurch dreiwertig werden, während das Gold sich elektrisch neutral abscheidet.

$$\underbrace{\overset{III}{Au} + 3\,Cl'}_{AuCl_3} + \underbrace{3\,\overset{II}{Fe^{\cdot\cdot}} + 6\,Cl'}_{3\,FeCl_2} = \underbrace{3\,\overset{III}{Fe} + 9\,Cl'}_{3\,FeCl_3} + Au$$

[1]) Aurum (lat.) das Gold. Daher auch das Symbol Au.

Wir haben nun noch Platin und die Platinmetalle zu besprechen. Diese Gruppe umfaßt die Elemente Platin, Iridium, Osmium, Palladium, Rhodium und Ruthenium. Man kann sie nach ihrem spez. Gew. in zwei Gruppen sondern. Die leichten Platinmetalle, deren spez. Gew. um 12 schwankt, und die schweren Platinmetalle mit einem um 20 liegenden spez. Gew. Zur ersten Gruppe gehören: Ruhtenium, Rhodium und Palladium, zur zweiten Osmium, Iridium und Platin.

Das *Platin* findet sich gediegen, aber meist mit wechselnden Mengen der übrigen Platinmetalle legiert im Ural, außerdem in Kalifornien, Brasilien und Borneo. Die Trennung von den Begleitmineralien geschieht auf dieselbe Weise wie bei dem Gold durch Wegschwemmen mit Wasser. Man erhält so ein Erz, das durchschnittlich etwa 80 % Platin neben 20 % anderen Platinmetallen enthält. Die Trennung von diesen Begleitern ist ziemlich schwierig. Man führt das Platin und die anderen Metalle durch Behandeln mit Königswasser in lösliche Verbindungen über und sucht dann, das Platin durch mehrfach wiederholtes Ausfällen möglichst rein zu erhalten. Da die meisten Reaktionen bei den Platinmetallen dieselben sind, ist die Darstellung chemisch reinen Metalls fast unmöglich. Es liegen hier ähnliche Verhältnisse vor wie bei den seltenen Erdmetallen.

Platin ist weiß mit einem Stich ins Bläuliche, glänzend, ziemlich weich und sehr dehnbar, so daß es zu Blech und Draht verarbeitet werden kann. Es schmilzt erst bei 1770° und kann deshalb nur im Knallgasgebläse verflüssigt werden. Es wird von keiner Säure außer von Königswasser angegriffen. Dagegen bildet es leicht Legierungen mit verschiedenen Schwermetallen wie Blei und Zink, die deshalb nicht in Platintiegeln geschmolzen werden dürfen. Ebenso bilden verschiedene Metalloide (Phosphor, Kohlenstoff, Arsen usw.) bei höherer Temperatur mit dem Platin leicht schmelzende und spröde Verbindungen, worauf bei dem Gebrauch von Platingeräten ebenfalls zu achten ist.

Das Platin ist ein besonders für die chemische Industrie höchst wertvolles Metall. Da es schwer schmilzt und von den meisten Substanzen nicht angegriffen wird, verwendet man es in Gestalt von Blech, Tiegeln, Spateln, Röhren, Drähten, Retorten, Elektroden (siehe S. 6), sehr viel in Laboratorien. Außerdem dient es zur Herstellung der Pfannen, in denen Schwefelsäure eingedampft wird (siehe S. 86) sowie als katalytische Substanz bei der Schwefelsäureherstellung nach dem Kontaktverfahren. (Siehe S. 86.) Infolge der großen Nachfrage nach Platin ist es sehr teuer. Der Preis für ein Gramm Metall schwankt zwischen 3 und 7½ Mark.

Platin verhält sich zweiwertig in den Platino-, vierwertig in den Platiniverbindungen.

Man kennt demnach die Oxyde PtO, *Platinooxyd*, und PtO_2, *Platinioxyd*. Auch die zugehörigen Hydroxyde sind dargestellt.

Platinihydroxyd, $Pt(OH)_4$, löst sich nicht nur in Säuren, sondern auch in Alkalien; es hat also amphoteren Charakter und kann sich auch als „Platinsäure" verhalten. Beim Schmelzen von Platin mit Alkalien entstehen Salze dieser Säure.

Platinochlorid, $PtCl_2$, kann man durch Erhitzen des Platinichlorids als grünliches, in Wasser unlösliches Pulver erhalten. Mit Alkalichloriden bildet es lösliche Doppelsalze von der Allgemeinformel: $PtCl_2 . 2\,MCl$, worin MCl ein Alkalichlorid bedeutet. Man kann die Formel auch M_2PtCl_4 schreiben und demnach diese Verbindungen als Salze einer zweibasischen (hypothetischen) Platinochlorwasserstoffsäure, H_2PtCl_4, auffassen. Man nennt sie deswegen wohl auch platinochlorwasserstoffsaure Salze oder Chloroplatinite. (Hier verhält sich Platin anders als Gold, denn die Aurichlorwasserstoffsäure ist nur einbasisch.) Man kennt auch eine Platinichlorwasserstoffsäure, die sich dem Platinichlorid, $PtCl_4$, durch Anlagerung von 2 Molekülen Salzsäure bildet:

$$PtCl_4 . 2\,HCl = \underset{\text{Platinichlorwasserstoffsäure}}{H_2PtCl_6}$$

Sie ist in ihren Lösungen in $2\,H^{\cdot}$ und das komplexe Ion $[PtCl_6]''$ dissoziiert, was dadurch bewiesen wird, daß Silberlösungen kein Chlorsilber aus einer Platinichlorwasserstoffsäurelösung fällen (siehe S. 132). Es können also keine freien Chlor-Ionen vorhanden sein. Platinichlorwasserstoffsäure entsteht bei der Auflösung von Platin in Königswasser und krystallisiert in braunroten Nadeln. Ihre Salze heißen platinichlorwasserstoffsaure Salze oder Chloroplatinate. Die wichtigsten sind das Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz. Da von diesen dreien nur Natriumchloroplatinat in Wasser leicht löslich ist, während das Kaliumsalz ungelöst zurückbleibt, benutzt man die Platinchlorwasserstoffsäure in der Analyse zur Trennung von Kalium und Natrium. Alle Alkalichloroplatinate hellgelb und krystallisieren in Oktaedern. Das Ammoniumchloroplatinat, $(NH_4)_2PtCl_6$, heißt auch Platinsalmiak. Beim Glühen dieser Verbindung bleibt metallisches Platin als graue, poröse Masse zurück (Platinschwamm).

Wie das zweiwertige Platinochlorid, $PtCl_2$, mit Chlorwasserstoff eine Platinochlorwasserstoffsäure, H_2PtCl_4, bildet, so bildet das Platinocyanid, $Pt(CN)_2$, mit Cyanwasserstoff eine Platinocyanwasserstoffsäure, $H_2Pt(CN)_4$.

$$Pt(CN)_2 + 2\,HCN = H_2Pt(CN)_4$$

Die Salze dieser Säure, die Platinocyanide oder „Platincyanüre" (gebräuchlichere, aber weniger genaue Bezeichnung), sind alle durch großes Krystallisationsvermögen sowie prachtvolles Farbenspiel ausgezeichnet. Seit der Entdeckung der Röntgenstrahlen ist das Baryum-

platinocyanid (Baryumplatincyanür) $BaPt(CN)_4$ bekannter geworden, da es unter dem Einfluß der Strahlen hellgrün fluoresziert und deshalb zur Präparation der „Leuchtschirme“ gebraucht wird. Seine Krystalle sehen im auffallendem Licht gelb, im durchfallendem grün und im reflektiertem blau aus. Man nennt Verbindungen, die derart wechselnde Farben aufweisen, „dichroitisch“[1].

Mit Ammoniak bildet das Platin ähnlich wie Kobalt eine ganze Reihe basischer Verbindungen, die man unter dem Sammelnamen Platinbasen zusammenfaßt. Eine weitere an die Metalle der Eisen-Mangan-Gruppe erinnernde Eigenschaft des Platins ist die, mit Kohlenoxyd flüchtige Verbindungen zu bilden (vgl. bei Eisen und Nickel S. 204 u. 206).

Auch die beiden anderen schweren Platinmetalle, Osmium und Iridium erinnern durch ihre Fähigkeit, in vielen Wertigkeiten aufzutreten, an die Elemente der Mangangruppe. Osmium hat seinen Namen[2] wegen des durchdringenden Geruchs seines Tetroxydes OsO_4 erhalten. In dieser Verbindung ist das Osmium achtwertig. Das Tetroxyd bildet weiße, in Wasser lösliche Krystalle. Die Lösung reagiert neutral, und es besteht infolgedessen keine Veranlassung, sie als Osmiumsäure zu bezeichnen, wie es meist geschieht, denn sie verhält sich nicht wie ein Säureanhydrid. Das Osmiumtetroxyd wird zum Färben von Fettschichten in mikroskopischen Präparaten gebraucht, da es von organischen Substanzen zu metallischem, schwarzem Osmium reduziert wird. Außer dem Tetroxyd kennt man noch die Oxyde OsO, Os_2O_3 und OsO_2, so daß das Osmium also zwei-, drei-, vier- und achtwertig auftritt. — Das Metall kommt in geringen Mengen im Platinerz vor, ist bläulichweiß, metallglänzend und schmilzt erst bei 2500°. Sein spez. Gew. ist 22,4.

Iridium, Ir, verhält sich zwei-, drei- und vierwertig. Man verwendet es als Zusatz zum Platin, um es härter zu machen. Reines Iridium löst sich nicht einmal in Königswasser, dagegen oxydiert es sich (ebenso wie Osmium) oberflächlich, wenn es an der Luft stark erhitzt wird. Das Metall ähnelt in seinem Aussehen dem Platin. Sein spez. Gew. ist 22,38. Es schmilzt bei etwa 2000°. Man kennt die Oxyde IrO, Ir_2O_3 und IrO_2. Von Hydroxyden sind bekannt $Ir(OH)_3$ (grün) und $Ir(OH)_4$ (blau). Iridiumtetrachlorid, $IrCl_4$, ist schwarz und löst sich mit tiefroter Farbe. Infolgedessen sehen Lösungen von iridiumhaltigen Platinchlorid viel dunkler aus als solche von reinem Platinchlorid. Auch ein dem Platinsalmiak (siehe S. 236) entsprechender Iridiumsalmiak, $(NH_4)_2IrCl_6$, ist bekannt. Dreiwertiges Iridium bildet mit Ammoniak Iridiumbasen.

---

[1] von di = doppelt, chroma (χρῶμα), die Farbe.

[2] ὀσμή (osme), der Geruch.

Das wichtigste der leichten Platinmetalle ist das P a l l a d i u m Sein spez Gewicht ist 11,9, sein Schmelzpunkt 1500° Das silberweiße Metall ist hauptsachlich wegen seiner Fahigkeit, Wasserstoff zu absorbieren, interessant Wenn man Wasser elektrolytisch zersetzt und dabei Elektroden aus Palladiumblech verwendet, dann kann die negative Elektrode, an der sich der Wasserstoff entwickelt, bis zum 960 fachen ihres Volumens von diesem Gase aufnehmen Das Palladium verandert dabei nicht sein Aussehen und gibt beim Erhitzen allen Wasserstoff wieder ab Man nahm fruher an, daß ein Palladiumwasserstoff existiere, doch erscheint dies sehr zweifelhaft, und man neigt nun mehr dazu, die Erscheinung als eine Art Lösung von Wasserstoff in Palladium aufzufassen (vgl S 226) Palladium ist in seinen Verbindungen zwei- und vierwertig Eine Lösung von P a l l a d o c h l o r i d ,$PdCl_2$, dient als Reagens auf Kohlenoxyd. Es bildet mit Alkalichloriden Doppelsalze, die den Chloroplatiniten (siehe S 236) entsprechen. Ihre Allgemeinformel ist demnach · M_2PdCl_4, wenn M ein einwertiges Metall ist Auch Palladiumsalmiak, $(NH_4)_2PdCl_6$ ist bekannt

R h o d i u m wird von keiner Saure, auch nicht von Konigswasser, angegriffen Es sieht etwa wie Aluminium aus und vermag Wasserstoff zu absorbieren, wenn auch nicht in so hohem Maß wie das Palladium Sein spez Gew ist 12,6, sein Schmelzpunkt etwa 1650° Seinen Namen [1]) hat es von der roten Farbe seiner Verbindungen Man kennt die O x y d e RhO, Rh_2O_3 und RhO_2 In seinen ubrigen Verbindungen ist das Rhodium vorwiegend dreiwertig Das Oxyd Rh_2O_3 verhalt sich als Saureanhydrid und bildet mit Basen Salze Außerdem kennt man eine ganze Reihe von R h o d i u m b a s e n.

R u t h e n i u m zeigt in seinem ganzen Verhalten am meisten Ahnlichkeit mit dem Mangan So kennt man R u t h e n i a t e , die Salze einer sich vom R u t h e n i u m t r i o x y d RuO_3 ableitenden (hypothetischen) R u t h e n i u m s a u r e , H_2RuO_4, die der Mangansaure entspricht K a l i u m r u t h e n a t , K_2RuO_4, bildet schwarze, grunschillernde Krystalle Durch Behandeln mit Chlor entsteht aus Kaliumruthenat das dem Kaliumpermanganat entsprechende K a l i u m p e r r u t h e n a t , $KRuO_4$.

$$2\,K_2RuO_4 + Cl_2 = 2\,KCl + 2\,KRuO_4$$

Seine Krystalle haben die gleiche Form wie die des Kaliumperchlorats und Kaliumpermanganats (Isomorphismus [2]) und sind schwarzgrün Das zur (hypothetischen) Perrutheniumsaure gehörende Anhydrid ist nicht bekannt, dagegen hat man ein R u t h e n i u m t e t r o x y d , RuO_4, dargestellt Es hat aber n i c h t den Charakter eines Saureanhydrids

[1]) ῥοδόεις = (rhodoeis,) rosenrot

[2]) ἴσος (isos), gleich, μορφή (morphe), die Form

Die heute besprochene Gruppe der Edelmetalle erscheint uns zunächst charakteristisch durch die geringe Neigung der ihr angehörenden Elemente zum Sauerstoff sowie ihre Widerstandsfähigkeit gegenüber Säuren Wegen dieser Eigenschaften haben wir das Gold noch zu dieser Gruppe gezählt, obwohl es sich seiner Hauptwertigkeit und der Unlöslichkeit seines Chlorides nach ungezwungener an die Kupfer-Silbergruppe anschließen läßt Sondern wir also das Gold ab und betrachten die Gruppe der Platinmetalle, so bemerken wir als auffallende Eigenschaften die Absorptionsfähigkeit für Wasserstoff beim Palladium und Rhodium und die Eigentümlichkeit, komplexe Säuren und Doppelverbindungen zu bilden (Platin, Iridium, Palladium) Außerdem erinnern manche Eigenschaften verschiedener Platinmetalle (Metallbasen mit Ammoniak, Auftreten in hohen Wertigkeiten, saurer Charakter der hochwertigen Oxyde, flüchtige Kohlenoxydverbindungen des Platins) an die Metalle der Eisen-Mangangruppe Bei den schweren Platinmetallen ist das hohe spez Gew sowie das hohe Atomgewicht und der hohe Schmelzpunkt bemerkenswert Osmium ist das spezifisch schwerste und am schwersten schmelzbare Metall

Element	Symbol	Atomgew	Spez Gew	Schmelzp	Wertigkeit	Allgem Charakter
Gold	Au	197,2	19,3	1060°	I, III	Basisch
Ruthenium	Ru	101,7	12,26	bei 2000°	III, VIII	Manganähnlich, höhere Oxyde Säureanhydride
Rhodium	Rh	102,9	12,1	1650°	(II), III, (IV)	Leichte Platinmetalle
Palladium	Pd	106,7	11,8	1550°	II, IV	Basisch mit Neigung zur Bildung komplexer Säuren
Platin	Pt	195,0	21,48	1775°	II, IV	
Iridium	Ir	193,1	22,42	2000°	II, III, IV	Schwere Platinmetalle
Osmium	Os	190,9	22,48	2500°	(II) (III) IV, VIII	

Achtzehnter Vortrag.

Periodisches System der Elemente — Gesetz der Oktaven — Gesetz von Dulong und Petit — Bau der Atome — Absolute Große der Molekule — Becquerelstrahlen — Radiumstrahlen — Emanation — Stammbaum des Radiums. — Umwandlung der Elemente — Ruckblick

Wir haben nun zusammen ein großes Gebiet durchwandert und haben uns gewöhnt, uns nicht Einzelerscheinungen zu merken, sondern, wo nur irgend möglich, Zusammenhange und Ahnlichkeiten aufzufinden Durch diese Gewohnheit mogen Ihnen wohl alle die Elemente, die wir mit der Zeit kennen gelernt haben, in gewissem Sinne als „Persönlichkeiten" vorgekommen sein, als Individuen mit bestimmtem Charakter Denken Sie nur an die energischen Alkalimetalle, den tragen Stickstoff, das in seinen Verbindungen so vielgestaltige Mangan und an viele andere mehr, so werden Sie finden, daß viele Elemente und Elementgruppen einen ganz scharf umrissenen „chemischen Charakter" haben Wir sprachen ja auch während unserer Betrachtungen fortwahrend über Ahnlichkeiten zwischen einzelnen Elementen, konnten haufig in den „Triaden" eine ganz merkwurdige Art von Zusammengehörigkeit finden, so daß sich uns ganz von selbst die Frage aufdrangt, ob sich nicht alle Elemente in irgendeiner Weise in ein System einordnen lassen, und ob nicht das, was wir eben als den chemischen Charakter eines jeden Elementes bezeichneten, einfach eine von der Größe einer Grundeigenschaft der Elemente (z B Atomgewicht oder spez Gewicht) abhangige Eigentümlichkeit sei Als nachstliegende Größe, die da in Betracht kame, ergibt sich naturlich das Atomgewicht, denn schon die Triaden weisen ja darauf hin, daß irgendein Zusammenhang zwischen Atomgewicht und chemischem Charakter bestehen muß. Außerdem hat man noch eine ganze Anzahl anderer Beobachtungen gemacht, die alle das gleiche vermuten lassen Schon 1865 stellte der Chemiker Newlands das „Gesetz der Oktaven" auf Dieses besagt, daß, wenn man die Elemente nach der Größe ihres Atomgewichts in Reihen anordnet, jedesmal das achte Element ahnliche Eigenschaften zeigt wie das erste Ferner wußte man schon lange, daß zwischen dem Atomgewicht und bestimmten physikalischen Konstanten der Elemente wie z B der spezifischen Warme (siehe S 25), auffallende Zusammenhange bestehen So besagt das „Gesetz von Dulong und Petit" (1819), daß das Produkt aus Atomgewicht und spez Warme eines Elementes eine konstante Größe ist, deren Wert bei 6,4 liegt Also je größer das Atomgewicht, desto kleiner die spez Warme, oder, wie man sich auch mathematisch ausdrücken kann „Die spezifische Warme eines Elementes ist umgekehrt proportional seinem Atomgewicht" Dies geht aus folgender Tabelle hervor

Element	a Atomgew	b Spez Wärme	Product aus a und b
Eisen	55,85	0,114	6,4
Kobalt	58,97	0,107	6,3
Uran	23 85	0,027	6,5
Stickstoff	14,01	0,43	6
Blei	207,1	0,031	6,4

Neueren Datums sind Beobachtungen auf spektralanalytischem Gebiet, wie z B die sehr interessante, daß sich die Lage der Spektrallinien mit steigendem Atomgewicht von Rot nach Blau hin verschiebt. Dies hat sich in den Familien der Alkali- und Erdalkalimetalle nachweisen lassen. Überhaupt scheinen nach neuesten Untersuchungen zwischen den Spektren der zur gleichen Familie gehörenden Elemente häufig bestimmte, noch wenig erforschte Zusammenhänge vorhanden zu sein, durch die es möglich wird, die Lage der Spektrallinien zueinander in — durch verhältnismäßig einfache mathematische Formeln ausdrückbare — Beziehungen zu bringen.

Sie sehen, wir reden schon wieder von „Familien" der Elemente, und es wird Sie nicht wundern, daß schon seit langer Zeit der Versuch gemacht wurde, die Elemente auf Grund der Größe ihres Atomgewichts in „Familien" zwanglos einzuordnen. Das Oktavengesetz Newlands ist ja einer der vielen dahin zielenden Versuche, und auf ihm aufbauend veröffentlichten 1869 und 1870 der Russe Mendelejeff und der Deutsche Lothar Meyer ihre berühmten Abhandlungen über das von ihnen aufgestellte „periodische System der Elemente".

Das diesem System zugrunde liegende periodische Gesetz sagt aus, daß in einer Reihe, in der die Elemente nach der Größe ihrer Atomgewichte geordnet sind, Grundstoffe mit ähnlichen Eigenschaften („Familienmitglieder") in periodischen Zwischenräumen wiederkehren. Danach stellt sich also der chemische Charakter eines Elementes wirklich in der Hauptsache als abhängig von der Größe seines Atomgewichtes dar. (Mathematisch gesprochen: „Der chemische Charakter eines Elementes ist eine Funktion seines Atomgewichtes.")

Mendelejeff und Meyer ordneten die Elemente derart an, daß sie sie nach der Größe ihrer Atomgewichte nebeneinander schrieben und jedesmal, wenn sie wieder an einen Grundstoff mit ähnlichen Eigenschaften kamen, wie sie einer der schon dagewesenen aufwies, ihn unter den betreffenden (in eine tiefer liegende Horizontalreihe) setzten. Es entsteht so die Tabelle, die Sie auf Seite 242 oben abgedruckt sehen.

Wie man sieht, zeigt diese Tabelle trotz vieler Mängel schon eine ganze Anzahl beachtenswerter Übereinstimmungen.

H 1				He 4					
Li 7	Be 9	B 11	C 12	N 14	O 16	F 19		Ne 20	
Na 23	Mg 24	Al 27	Si 28	P 31	S 32	Cl $35\frac{1}{2}$		A $39\frac{1}{2}$	
K 39	Ca 40	Sc 44	Ti 48	V 51	Cr 52	Mn $54\frac{1}{2}$	Fe 55	Ni 58	Co 59
Cu 63	Zn 65	Ga 70	Ge 72	As 74	Se $78\frac{1}{2}$	Br 79		Kr 81	
Rb 85	Sr 87	Y 88	Zr 90	Nb 93	Mo 95		Ru 101	Rh 102	Pd 10[illegible]
Ag 107	Cd 112	In 114	Sn 118	Sb 119		J 126	Te $126\frac{1}{2}$	X 127	
Cs 132	Ba 136	La 138	Ce 139	Pr $139\frac{1}{2}$	Nd 143	Sa 149			
Gd 155		Tb 159		Er 165		Tu 170			
		Yb 172		Ta 182	W 183		Os 190	Ir 192	Pt 193
Au 196	Hg 199	Tl 203	Pb 205	Bi 207					
	Ra 223		Th 231		U 237				
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X

Wir nennen die Horizontalreihen „Reihen" und die Vertikalreihen „Gruppen" Es fallt uns nun sofort auf, daß in den einzelnen Gruppen meistens Elemente untereinander stehen, die wir bereits als zu einer Familie gehörend kennen gelernt haben. So umfaßt z B Gruppe I unter anderem die Alkalimetalle: Li, Na, K, Rb und Cs. In Gruppe II stehen die Erdalkalimetalle. Be, Mg, Ca, Ba, Sr und Ra, in Gruppe VII die Halogene: Cl, Br, J, F usw

Mangelhaft erscheint an dieser Anordnung nur der Umstand, daß die zu einer Familie gehörenden Elemente noch durch dazwischenstehende durchaus fremde Grundstoffe getrennt sind So steht z. B. zwischen den Erdalkalimetallen Calcium und Strontium das Zink, zwischen Selen und Schwefel das Chrom usw Sondern wir aber diese fremden Elemente aus, so finden wir, daß sie unter sich wieder eine Familie bilden, z B stehen in Gruppe II die zusammengehörenden Metalle Zink, Cadmium und Quecksilber, in Gruppe VI Chrom, Molybdan, Wolfram und Uran usw Wir haben also einfach den Fehler begangen, in jeder Vertikalreihe („Gruppe") Angehorige zweier oder dreier Familien durcheinander zu bringen

Vermeiden wir dies dadurch, daß wir jede Horizontalreihe noch einmal in untereinanderliegende „Unterreihen" einteilen, die wir zusammen „eine Periode" nennen, so gelangen wir zu dem periodischen Systm in seiner heute gültigen Form Einzelne Elemente, wie z B Tellur, sind an eine andere Stelle geruckt, da sich bei genauer Bestimmung ihres Atomgewichtes ein anderer Wert ergeben hat als der von Mendelejeff an-

genommene Der Wasserstoff steht jetzt bei den Halogenen, weil in organischen Verbindungen Wasserstoff durch Halogene direkt ersetzt werden kann (siehe S 126), er diesen also am ähnlichsten ist Ein etwas schwacher Punkt des Systems ist die Gruppe VIII, in der Eisen Kobalt und Nickel stehen weil sie sich anders nicht unterbringen lassen So entsteht die folgende Tabelle, in der in allen Gruppen die Elemente der geraden und der ungeraden Unterreihen untereinander Familien bilden (S 244/45)

Diese Tabelle ist wesentlich besser als die ursprüngliche Die Analogie der Elemente der Vertikalreihen (Gruppen) tritt nun meist aufs deutlichste hervor Die in den ungeradzahligen Unterreihen stehenden Elemente gehören der Hauptfamilie an, die in den geradzahligen Unterreihen stehenden der dazugehörigen „Nebenfamilie" So enthält z B Gruppe V auf den ungraden Unterreihen die Elemente der Phosphor-Stickstoffgruppe Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon, Wismut Dazu kommt auf den geraden Unterreihen die „Nebengruppe" zur Phosphor-Stickstoffgruppe Vanadin, Niob und Tantal Ich habe Sie ja bei der Besprechung dieser seltenen Elemente schon darauf hingewiesen, daß sie in manchen Eigenschaften, vor allem in ihrer Wertigkeit, an die Angehörigen der Phosphor-Stickstoffgruppe erinnern (siehe S 193) In derselben Weise schließt sich auch an die Hauptgruppe der Alkalimetalle die Nebengruppe Kupfer, Silber und Gold an, in Gruppe IV steht als Hauptfamilie die Kohlenstoffgruppe Kohlenstoff, Silicium (die Unterreihe 3 kann, da in Periode II nur eine Unterreihe steht, sowohl gerade als ungerade betrachtet werden), Germanium daran schließt sich ebenfalls noch auf ungeraden Unterreihen, das dem Germanium eng verwandte Zinn und Blei, diese beiden Metalle werden mitunter noch mit zur Kohlenstoffgruppe gerechnet, wir haben sie bei ihrer Besprechung nur aus Zweckmäßigkeitsgründen von ihr abgetrennt Auf den geraden Reihen stehen die Elemente der Nebenfamilie der Kohlenstoffgruppe Titan, Zirkon und Thorium usw

Außer diesen Gesetzmäßigkeiten läßt sich im periodischen System noch ein regelmäßiges Wachsen der Wertigkeit gegenüber Sauerstoff von Gruppe zu Gruppe verfolgen, und zwar entspricht die Hauptwertigkeit der in einer Gruppe stehenden Elemente jeweils der Gruppenzahl, also sind die Elemente in Gruppe I einwertig in Gruppe II zweiwertig usw wie dies die über jeder Gruppe stehenden Oxyd-Allgemeinformeln andeuten Die höchste Wertigkeit wird in Gruppe VIII erreicht, und tatsächlich kennt man nicht nur die Oxyde OsO_4 und RuO_4, sondern auch Eisen- und Nickelverbindungen, in denen das Metall achtwertig ist z B $Fe(CO)_4$ (siehe S 204) Dies rechtfertigt seine Einreihung in diese Gruppe Außerdem gibt es auch noch andere Eigenschaften, die den Metallen von Gruppe VIII gemeinsam sind ich erinnere Sie nur

Gruppe			0	I	II	III
Allgemeinformel der Wasserstoffverb				MH	MH_2	MH_3
Allgemeinformel der Sauerstoffverb				M_2O	MO	M_2O_3
I Periode	Unterreihe	1				
	„	2	He = 4,0	Li = 7,00	Be = 9,1	B = 11,0
II. Periode	„	3	Ne = 20	Na = 23,0	Mg = 24,32	Al = 27,1
III Periode	„	4	Ar = 39,9	K = 39,10	Ca = 40,09	Sc = 44,1
	„	5	—	Cu = 63,57	Zn = 65,37	Ga = 69,9
IV Periode	„	6	Kr 81,8	Rb = 85,45	Sr = 87,62	Y = 89,0
	„	7	—	Ag = 107,88	Cd = 112,40	In = 114,8
V Periode	„	8	X = 128	Cs = 132,81	Ba = 137,37	—
	„	9	—	—	—	—
	„	10	—	—	—	Yb = 172,0
	„	11	—	Au = 197,2	Hg = 200,0	Tl = 204,0
VI Periode	„	12	—	—	Ra = 226,4	

an ihren relativ hohen Schmelzpunkt, an ihre Fähigkeit, mit Kaliumcyanid Doppelsalze zu bilden, ferner daran, daß die Salze dieser Elemente sämtlich gefärbt sind Diese Gründe lassen ihre Einreihung in eine Gruppe wohl gerechtfertigt erscheinen Die niedrigste Wertigkeit, nämlich null, müßten nach dem vorhin Erwähnten die Elemente der „Nullgruppe“ haben, und wirklich ist es bis jetzt auch noch nicht gelungen, die seltenen Begleiter des Luftstickstoffs Argon, Neon, Krypton usw in irgendeine Verbindung mit einem anderen Grundstoff zu bringen. Während gegenüber dem Sauerstoff die Wertigkeit von Gruppe I bis VIII stetig wächst, steigt sie gegenüber dem Wasserstoff von I bis IV und nimmt dann von IV bis VIII wieder ab, wie aus den über jeder Gruppe stehenden Allgemeinformeln für Wasserstoffverbindungen hervorgeht Während wir bisher nur die Gesetzmäßigkeiten in den „Gruppen“ (Vertikalreihen) betrachteten, möchte ich Sie nun noch kurz auf solche in den Horizontalreihen aufmerksam machen, im allgemeinen kann man nämlich beobachten daß innerhalb einer Horizontalreihe eine periodische Änderung des chemischen Charakters der zu ihr gehörenden Elemente in der Weise eintritt, daß ein Übergang von stark elektropositiv (Metall) über amphoter zu elektronegativ (Metalloid) stattfindet Sehr deutlich zeigt sich dies z B in der 2. Periode, wo, wenn wir von dem chemisch indifferenten Neon (siehe S 31) absehen, auf das sehr stark elektropositive Natrium das schwächer elektropositive Magnesium, auf dieses das amphotere Aluminium und dann die ausgesprochen elektronegativen Elemente Silicium, Phosphor, Schwefel und Chlor

IV	V	VI	VII	VIII		
MH_4	MH_3	MH_2	MH			
MO_2	M_2O_5	MO_3	M_2O_7	MO_4	MO_4	MO_4
	N = 14,01		H = 1,008			
C = 12,00		O = 16	F = 19			
Si = 28,3	P = 31,0	S = 32,07	Cl = 35,46			
Ti = 48,1	V = 51,2	Cr = 52,1	Mn = 54,93	Fe = 55,85	Co = 58,97	Ni = 58,68
Ge = 72,5	As = 75,0	Se = 79,2	Br = 79,92			
Zr = 90,6	Nb = 93,5	Mo = 96,0	—	Ru = 101,7	Rh = 102,9	Pd = 106,7
Sn = 119,0	Sb = 120,2	Te = 127,5	J = 126,92	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	Ta = 181,0	W = 184,0	—	Os = 190,9	Ir = 193,1	Pt = 195,0
Pb = 207,10	Bi = 208,0	—	—	—	—	—
Th = 232,42	—	U = 238,5	—	—	—	—

folgen. Ähnlich liegen die Verhältnisse z. B. in der 2. Unterreihe der 1. Periode, die die Elemente von Helium bis Fluor umfaßt. Bisweilen ändert sich der Charakter auch langsamer, so daß die Änderung erst nach mehreren Unterreihen deutlich wird, wie z. B. bei den Elementen der 4. und 5. Unterreihe, von Kalium bis Brom.

Ich denke, das eben Angeführte wird genügt haben, Sie davon zu überzeugen, daß das periodische System tatsächlich eine sehr starke Stütze für die Behauptung ist, daß die chemischen Eigenschaften eines Elementes von der Größe seines Atomgewichtes abhängen. Infolge der vielen seinem System innewohnenden Gesetzmäßigkeiten konnte Mendelejeff sogar die kühne Tat wagen, die Eigenschaften eines noch nicht entdeckten Grundstoffes vorauszusagen. Als der russische Forscher sein System ausgebildet hatte, befand sich an der Stelle, die heute durch das Germanium ausgefüllt wird, noch eine Lücke. Mendelejeff folgerte nun nicht nur, daß da ein bis jetzt noch unbekanntes Element hingehöre, sondern er gab auch die chemischen und physikalischen Eigenschaften dieses unbekannten Grundstoffes genau an, so genau, daß ich es mir nicht versagen kann, Ihnen hier Mendelejeffs Angaben und die später praktisch gefundenen Resultate gegenüberzustellen. Mendelejeff nannte sein hypothetisches Element Ekasilicium [1]) (Symbol Es). Als es entdeckt wurde, erhielt es den Namen Germanium.

[1]) von „eka" („ein") aus dem Sanskrit entlehnt.

Vorausgesagte Eigenschaften des Mendelejeffschen „Ekasiliciums“	Eigenschaften des Germaniums
Atomgew. etwa 72,8	Atomgew. ist 72
Spez. Gew. 5,5	Spez. Gew. 5,46
Spez. Gew. von EsO_2 muß 4,7 sein	Spez. Gew. v. GeO_2 ist 4,7
EsO_2 muß sich leicht reduzieren lassen	GeO_2 kann leicht durch Wasserstoff reduziert werden
Es muß eine organische Verbindung von der Zusammensetzung $Es(C_2H_5)_4$ bilden, deren Siedep. 160° und deren spez. Gew. 0,96 ist	$Ge(C_2H_5)_4$ siedet bei 160° und hat ein spez. Gew., das etwas unter 1 liegt

(Tabelle nach Hollemann.)

Die Vorhersage der Eigenschaften eines Elementes und die Bestätigung durch die Praxis ist ein so glänzender Triumph der Wissenschaft, daß er vielleicht nur noch mit der Errechnung des Standortes des unbekannten Planeten Neptun aus den Störungen der Uranusbahn (Leverrier und Galle) verglichen werden kann. — Auf ähnliche Weise sagte Mendelejeff auch noch die Eigenschaften eines hypothetischen Ekabors und Ekaaluminiums voraus. Beide Elemente wurden entdeckt und erhielten die Namen Gallium und Skandium. Es ist zu hoffen, daß im Laufe der Zeit auch noch andere Lücken des Systems ausgefüllt werden.

Diese erstaunlichen Tatsachen führen uns von selbst auf eine wichtige Schlußfolgerung: Wenn nämlich die Eigenschaften der Grundstoffe abhängig sind von der Größe ihres Atomgewichtes, dann läßt sich das doch nur so erklären, daß schon die Atome zusammengesetzte Körper sein müssen, die aus einer umso größeren Anzahl von „Bausteinchen“ (deren Natur uns vorläufig unbekannt ist) zusammengesetzt sind, je größer das relative Gewicht des betreffenden Atoms ist. Wir hätten also nach dieser Auffassung in dem Atomgewicht eine direkte Analogie zu dem „spezifischen Gewicht“ (siehe S. 4), und könnten annehmen, daß z. B. in dem Quecksilberatom (Atomgewicht 200) die Bausteinchen, aus denen es gebildet wird, annähernd 3 mal so dicht zusammenliegen wie in dem Zinkatom (Atomgewicht 65,4). Es wären demnach die Atome aller Elemente aus denselben Bausteinen zusammengesetzt, und sie unterschieden sich nur durch die Anzahl der in ihnen enthaltenen Teilchen oder durch die Dichte, in der sie auf den Raum eines Atoms zusammengedrängt sind, voneinander. Man müßte also durch Wegnahme oder Zufügung solcher „Bausteine“ zu einem Atom eines beliebigen Elementes ein anderes herstellen, mit einem Wort: ein Element in ein anderes umwandeln können. Zugleich müßte dann ein nur aus einem einzigen Baustein bestehendes Atom dasjenige des „Urelementes“ sein, aus dem sich alle anderen Grundstoffe aufbauen ließen. Sie sehen, meine Damen und Herren, im Lichte dieser Theorien

beginnen auch unsere festesten chemischen Überzeugungen wankend zu werden. Elemente, die wir als Stoffe definierten, die nicht zerlegt werden können, sollen ineinander umwandelbar sein. Atome, die wir als die Bausteine der Materie, als einheitliche Teilchen betrachteten, sollen selbst aus noch kleineren Teilen bestehen, nichts ist mehr fest, sondern alles dem Wechsel, der Veränderung unterworfen. So werden wir denn wieder auf die Fragen nach dem Wesen und dem Bau der Materie geführt, die gleichen Fragen, von denen wir in unserem ersten Vortrag ausgingen. Der Kreis hat sich nun geschlossen, und wir stehen wieder vor den großen Problemen, vor den Welträtseln, wo die exakte Forschung aufhört und die philosophische Betrachtung und Verwertung der durch das Experiment gefundenen Tatsachen beginnt.

Trotzdem aber stehen wir nicht nur auf dem Boden der Theorie, sondern erfreulicherweise hat uns in den letzten Jahren auch die Praxis mancherlei hochbedeutende Aufschlüsse über das Wesen der Materie gebracht. Lassen Sie mich Ihnen einige Tatsachen anführen. Daß die Teilbarkeit der Materie einmal eine Grenze erreicht, d. h. daß „kleinste Teilchen“ nicht nur eine Vorstellung sind, sondern in Wirklichkeit existieren, läßt sich durch das Experiment beweisen. Öl besitzt die Fähigkeit, sich auf Wasser in unglaublich dünnen Schichten auszubreiten. Man kann nun leicht die Dicke dieser Ölschicht berechnen, wenn man die Größe der Fläche, die sie bedeckt, sowie die Menge des verwandten Öls kennt. Als Mittel aus zahlreichen Versuchen wurde gefunden, daß die Ölschicht *unterhalb* einer gewissen Dicke nicht mehr zusammenhängend bleibt, sondern zerreißt. Hier hat also die Teilbarkeit der Materie offenbar ihre Grenze erreicht, wir sind bei den „kleinsten Teilchen“ angelangt, und wir haben nur noch die Dicke der Ölschicht beim Zerreißen zu berechnen, um auch über die ungefähre Größe der kleinsten Teilchen einen Anhalt zu haben. Man fand, daß sie ungefähr $^1/_{10\,000}$ mm groß sein müssen, es sind sogar noch weit kleinere Durchmesser ($^1/_{2\,000\,000}$ mm) berechnet worden. Andere Versuche, deren Schilderung hier zu weit führen würde, haben ähnliche Werte ergeben.

Fehlt es uns schon nicht an Stützen für die Annahme, daß die Materie kein zusammenhängendes Ganzes, sondern aus einzelnen kleinsten Teilchen aufgebaut ist, so können wir auch für die Behauptung, daß die Atome zusammengesetzter Natur sein müssen, eine Reihe schwerwiegender Beweise vorbringen.

Wie Sie wissen, gibt es eine Anzahl von Elementen, die die Bunsenflamme verschieden färben; diese Flammenfärbung ist eine den Atomen der betreffenden Elemente eigentümliche Eigenschaft. Wäre nun ein solches Atom ein *einfacher* Körper, dann könnte es auch nur einfarbiges Licht aussenden. Denn wir fassen das Licht auf als Schwingungen eines (hypothetischen), den ganzen Weltraum erfüllenden

Stoffes, den man „Äther“ nennt. Diese Schwingungen werden dem Äther bei unserem Versuch dadurch mitgeteilt, daß die Atome des betreffenden Elements, die durch die Hitze der Flamme zum Schwingen gebracht werden, diese Bewegung dem Äther, der sie rings umgibt, mitteilen. Jede Schwingung des Äthers erscheint uns als bestimmte „Farbe“, je nachdem sie schneller oder langsamer vor sich geht. Ein einfacher in der Flamme schwingender Körper könnte also dem Äther auch nur eine bestimmte Schwingung mitteilen, also nur Licht von einer Farbe erzeugen. Wir wissen aber, daß der Spektralapparat das von verschiedenen Elementen erzeugte Licht in eine ganze Anzahl verschiedener Farben zerlegt. Dies läßt sich nur so erklären, daß die in der Flamme schwingenden Atome aus mehreren Bestandteilen zusammengesetzt sind, von denen jeder dem Äther eine andere Schwingung erteilt.

Eine ganz unerwartete und verblüffende Bestätigung erhielt die Theorie von der zusammengesetzten Natur der Atome durch die 1898 erfolgte Entdeckung des Radiums. Man hatte schon seit längerer Zeit begonnen, gewisse Strahlungs- und Fluoreszenzerscheinungen, wie sie z. B. beim Durchgang elektrischer Ströme durch verdünnte Gase auftreten, genauer zu untersuchen. Man erhielt dabei viele unerwartete Ergebnisse — ich erinnere Sie nur an die 1896 entdeckten Röntgenstrahlen. Ein französischer Forscher, Becquerel, fand, daß von dem Uran und seinen Salzen eine besondere Art von Strahlen ausgeht, die sich ähnlich wie Röntgenstrahlen verhält. Sie wurden nach ihrem Entdecker „Becquerelstrahlen“ genannt. Frau Curie in Paris untersuchte die Becquerelstrahlen näher und entdeckte, daß eine aus Joachimsthal in Böhmen stammende Pechblende (siehe S. 214) die Strahlung in viel höherem Maß zeigte als reines Uran. Daraus folgerte sie, daß die Strahlen nicht von dem Uran selbst, sondern von einem ihm beigemengten, noch unbekannten Stoff herrühren müßte, und nach unendlichen Mühen gelang es ihr, diesen Körper, der den Namen Radium erhielt, in Form seines Chlorids abzuscheiden. Der neue Körper zeigte eine ganze Reihe der merkwürdigsten Eigenschaften. Er leuchtete im Dunkeln schwach, und diese leuchtenden Strahlen durchdrangen Holz und selbst dünne Metallplatten. Fluoreszierende Körper, wie Zinksulfid, Baryumplatincyanür (siehe S. 237) usw. wurden durch die Bestrahlung zu intensivem Leuchten gebracht. Beim Auflösen in Wasser wurde dieses zum Teil in seine Bestandteile zerlegt, wie aus der Entwicklung von Knallgas hervorging, die Luft spaltete sich unter dem Einfluß von Radiumpräparaten in Ionen, wodurch sie für Elektrizität leitend wurde, und schließlich zeigten Radiumpräparate stets eine um etwa 1° höhere Temperatur als ihre Umgebung. Bei näherer Untersuchung stellte es sich heraus, daß das Radium nicht nur eine, sondern mehrere Arten von Strahlen

aussendet, die sich durch ihr Verhalten einem Magneten gegenüber unterscheiden.

Steht auf einer Tischplatte T (Fig. 63) ein Bleitrog, in dem sich ein Radiumpräparat befindet, und hält man einen Magneten über das Gefäß, so entstehen 3 verschieden stark abgelenkte Strahlenbündel, die man nach den 3 ersten Buchstaben des griechischen Alphabets Alpha-, Beta- und Gammastrahlen nennt. Die Gammastrahlen werden von dem Magneten gar nicht abgelenkt, die Alphastrahlen nur schwach, die Betastrahlen dagegen sehr stark. Das größte Durchdringungsvermögen haben die Gammastrahlen, die sich als den Röntgenstrahlen sehr ähnlich erwiesen haben. Die Alphastrahlen scheinen, wie man jetzt ziemlich sicher weiß, aus materiellen, mit positiver Elektrizität geladenen Teilchen zu bestehen, die mit großer Geschwindigkeit ($^1/_{20}$ der Lichtgeschwindigkeit) fortgeschleudert werden, während die Betastrahlen den „Kathodenstrahlen" ähnlich sind und aus sehr kleinen, negativ geladenen materiellen Teilchen bestehen, die nur etwa $^1/_{2000}$ der Masse eines Wasserstoffatoms besitzen und mit einer nahezu an die des Lichtes grenzenden Geschwindigkeit weggeschleudert werden. Aus der viel geringeren Masse, die die Teilchen der Betastrahlen besitzen, erklärt sich ihr größeres Durchdringungsvermögen gegenüber dem der Alphastrahlen.

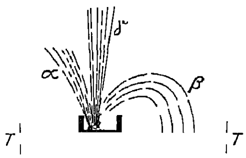


Fig. 63
Radiumstrahlung

Das für uns Wichtigste an dem Verhalten des Radiums ist, daß von ihm fortgesetzt kleine materielle Teilchen mit großer Energie fortgeschleudert werden, so daß sich uns das Bild eines im Zerfallen begriffenen Atoms bietet, das sich in seine einzelnen Bestandteile spaltet. Wir müssen also unbedingt annehmen, daß das Radiumatom zusammengesetzter Natur ist. Daß ihm eine große Energie innewohnt, geht daraus hervor, daß es eine höhere Temperatur als seine Umgebung hat und Wasser zersetzen kann.

Man hat außerdem beobachtet, daß das Radium auch anderen Körpern auf einige Zeit die Fähigkeit erteilen kann, Strahlen auszusenden, „radioaktiv zu werden". Man spricht bei solchen Körpern von „induzierter Radioaktivität" im Gegensatz zu der ursprünglichen Radioaktivität des Radiums. Man kann nun eine induzierte Radioaktivität auf Holz, Metall usw. schon dadurch hervorrufen, daß man sie nur in die Nähe eines Radiumpräparats bringt. Daraus geht hervor, daß von dem Radium ein gewisses Etwas ausgehen muß, das bei den Gegenständen Radioaktivität zu induzieren fähig ist. Das „gewisse Etwas" wurde auch entdeckt und „Emanation"[1] benannt. Die Emanation ist ein Gas,

[1] Von emanare (lat.), ausströmen.

das schwach leuchtet und bei — 150° zu einer Flüssigkeit kondensiert werden kann. Die Emanation verhält sich wie die Edelgase Argon, Helium usw., d. h. sie geht keine chemische Verbindung ein und wird durch nichts zersetzt. Wenn man das Gas in ein Glasrohr einschmilzt und den elektrischen Strom durchleitet, erhalt man ein Licht, das ein charakteristisches Spektrum, das der Radiumemanation, liefert. Nach einigen Tagen hat sich das Glasrohr jedoch violett gefarbt, das Emanationsspektrum ist verschwunden, und an seine Stelle ist jetzt das *Spektrum eines ganz anderen Elementes*, das *Heliumspektrum*, getreten, so daß wir hier wirklich zum ersten Mal die *Umwandlung eines Grundstoffs in einen anderen* beobachtet haben, wie wir es ja schon für möglich erklärten (s. S. 246). Der Versuch ist inzwischen von seinem Entdecker *Ramsay* und anderen (*Himstedt*) so oft mit dem gleichen Resultat wiederholt worden, daß gar kein Zweifel mehr an der Tatsache möglich ist, daß sich Radiumemanation im Verlauf von etwa 40 Stunden in Helium verwandelt. Die Tragweite dieser Entdeckung ist noch gar nicht abzusehen. Erlaubt sie uns doch neue, ungeahnte Einblicke in den Bau der Atome. Der uralte Traum der Alchymisten, unedle Metalle in edle, Eisen in Gold zu verwandeln, liegt heute durchaus im Bereich des Möglichen. Ein Atom eines Elementes ist ja kein einfaches materielles Teilchen, sondern ein aus vielen noch kleineren Bausteinen zusammengesetzter Körper, von dem einzelne Teile abgeschleudert oder abgespalten [1]) werden können, und der dadurch sich wieder in andere Elemente zersetzen kann. Man glaubt sogar, jetzt schon einen ganzen „Stammbaum" des Radiums aufstellen zu können, und nimmt an, daß sich das Radium im Laufe von Jahrtausenden aus dem Uran abgespalten hat, und daß es noch nicht das Endprodukt dieses Spaltungsprozesses ist, sondern daß es sich noch weiter in Emanation zersetzt, die dann wieder in Helium zerfallt. Dazwischen liegen noch mannigfache Zwischenstufen, zu denen vielleicht das *Polonium*, ein ebenfalls stark radioaktives Element, das kürzlich von Frau *Curie* rein erhalten wurde, und das Radiothor und Radiowismut gehören. Es wird sogar behauptet, das Endprodukt des Radiumzerfalls sei das Blei, jedoch ist diese Annahme noch nicht genugend begrundet, wenn auch Radium sehr haufig mit Blei und stets zusammen mit Uran, Helium und Polonium vorkommt. Wir hatten also vielleicht folgenden „Stammbaum" des Radiums:

Uran — Zwischenstufen (Ionium?) — Radium — Emanation — Helium — Zwischenstufen (Polonium?) — Blei (?).

Außer Radium und Polonium kennt man auch noch eine Anzahl anderer radioaktiver Stoffe: das *Aktinium*, das ebenerwahnte Radio-

[1]) So glaubt z. B. *Ramsay* festgestellt zu haben, daß die Elemente Thor, Titan, Silicium und Zirkonium unter dem Einfluß von Radiumemanation alle das Element Kohlenstoff abspalten.

thor und Radiowismut, und neuerdings fand man, daß auch das Kalium schwach radioaktiv ist. Die einzelnen Umwandlungsprodukte des Radiums werden dadurch voneinander unterschieden, daß man die Zeit bestimmt, bis die Stärke ihrer Strahlung auf die Hälfte des Anfangswertes gesunken ist. Man nennt diese Größe die „Halbierungskonstante". Sie beträgt für Radium etwa 2000 Jahre, für die Emanation dagegen 3¾ Tage. Induziert radioaktive Substanzen haben Halbierungskonstanten, deren Wert sich nur nach Minuten bemißt; daraus geht hervor, daß auf den betreffenden Körpern nicht etwa einfach Emanation „kondensiert" wird, da ja sonst die Halbierungskonstante ebenfalls 3¾ Tage betragen müßte. — Bis jetzt ist es noch nicht gelungen, den Prozeß des Radiumzerfalls umzukehren, d. h. aus seinen Zerfallprodukten wieder Radium aufzubauen.

Wenn Sie sich das über Radium Gesagte noch einmal ins Gedächtnis zurückrufen, werden Sie sich nun ein wesentlich anderes Bild eines Atoms machen können, als wir es zu Anfang unserer Betrachtungen taten. Statt eines einfachen Körpers sehen Sie jetzt eine Art Planetensystem auf engstem Raum zusammengedrängt, in dem vielleicht größere und kleinere materielle Teilchen um eine große „Zentralsonne" schweben und teilweise mit enormer Gewalt und Geschwindigkeit fortgeschleudert werden. Dies soll Ihnen das Bild (Fig. 64) erläutern, das natürlich nicht den geringsten Anspruch auf Richtigkeit macht, sondern lediglich Ihre Vorstellungskraft unterstützen soll. Sie sehen da die Teilchen um den Zentralteil ringförmig angeordnet, die größeren mit einer durch ein Kreuz angedeuteten positiven, die kleineren mit der durch einen Strich bezeichneten negativen Ladung. Die Pfeile sollen ausdrücken, daß die Teilchen fortgeschleudert werden.

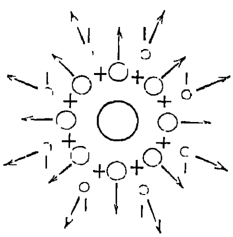


Fig. 64.
Radiumatom.

Wir sind am Ende! Aber so weit wir auch in die Tiefe chemischer und physikalischer Erkenntnis einzudringen versucht haben, immer bleiben noch Fragen übrig, auf die wir keine Antwort finden können.
„Was sind die kleinsten Teilchen, aus denen die Atome bestehen?"
„Welche Kraft schleudert sie weg, welche hält sie in der Schwebe?"
„Wie sollen wir uns eine elektrische Ladung denken?" Hierauf kann nur gesagt werden, daß bei solchen Fragen, die den Urgrund aller Dinge berühren, die exakte Forschung einstweilen Halt machen muß, da hier für unsere Vorstellungskraft die äußerste Grenze erreicht ist. Trotzdem brauchen wir nicht mutlos zu werden. Die Wissenschaft hat noch unendlich große andere Probleme zu lösen, und das Glück des Menschen hängt nicht davon ab, ob er die Urkraft wirklich „versteht" oder nicht.

Er könnte ja doch immer nur seinen eigenen, verschwindend kleinen Maßstab an diese übermenschlichen Begriffe anlegen Was bedeutet uns „ewig“, was „unendlich“, ja was nur „$^1/_{2000000}$ Millimeter?“ Die Vorstellung versagt gleicherweise gegenüber dem unendlich Großen und dem unendlich Kleinen Freuen wir uns, daß es uns vergönnt ist, in unverdrossener Forschung einen immer tieferen Einblick in das Triebwerk der Welt zu erlangen, zu sehen, daß die gleiche Kraft, die Sonnen um Sonnen kreisen läßt, wahrscheinlich auch das komplizierte Bauwerk eines Atoms zusammenhält Und in der Tat. Beweis häuft sich auf Beweis, daß sogar unser „Leben“, die Nerventätigkeit, letzten Endes auf dem Ablauf verwickelter chemisch-physikalischer Vorgänge beruht. So steht die Chemie noch vor ungeahnten Forschungsgebieten, und die Hoffnung ist wohl berechtigt, daß auf ihnen reiche Ernten der lebenden und kommenden Geschlechter warten zum Wohl der Menschheit, zur Förderung der Wissenschaft und zur Erkenntnis der Wahrheit!

Praktischer Teil.

Die Einrichtung eines Laboratoriums.

Zur Einrichtung eines Laboratoriums genügt jeder helle und nicht zu kleine Raum. Sehr geeignet sind Dachkammern oder Kellerräume, die noch durch Tageslicht beleuchtet werden. Bei künstlicher Beleuchtung zu arbeiten, ist wenig empfehlenswert. Ist man dazu gezwungen, so bringe man über dem Arbeitsplatz Gasglühlicht oder elektrisches Licht an. Keinesfalls sollte man Petroleumlampen auf den Arbeitstisch stellen. Chemische Versuche in bewohnten Räumen anzustellen, ist nicht ratsam, häufig würde schlechter Geruch die Mitbewohner belästigen, und die Feuersgefahr bei der Nachbarschaft von Gardinen, Teppichen usw. wäre zu groß. Hat man Gas- und Wasserleitung zur Verfügung, so ist das ein hoch zu schätzender Vorteil. Im Notfalle kann man sich von benachbarten Gas- und Wasserhähnen Bleirohren[1]) bis zur Arbeitsstelle legen. Ist das nicht angängig, so bringt man sich über dem Arbeitsplatz ein möglichst großes Wasserreservoir an, das jeder Klempner aus Zinkblech billig herstellt (Fig. 65.)

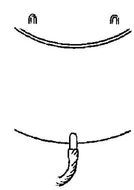


Fig. 65. Wasserreservoir.

Durch einen mit einem Quetschhahn (siehe S. 280) verschlossenen Schlauch wird das Wasser nach dem Arbeitsplatz geleitet. Als Ersatz für Gas kann man Spiritus- und Benzinbrenner benutzen.

Zunächst entfernt man aus dem Raum, den man sich für seine Versuche herrichten will, sämtliche unnötigen Möbel — vor allem Fenstervorhänge, Teppiche, Tischdecken und ähnliches. Als Arbeitstisch dient ein möglichst großer fester Tisch aus gewöhnlichem (Tannen-) Holz, den man möglichst nahe am Fenster, jedenfalls aber so aufstellt, daß man die Fenster vor sich oder links seitlich hat. Es ist nützlich, wenn der Tisch eine oder eine mehrere Schubladen hat. Eine schwierige

[1]) Näheres über diese sowie alle anderen technischen Arbeiten, auf die in diesem Buch natürlich nur hingewiesen werden kann, findet man in E. Schnetzler, Werkbuch fürs Haus. Stuttgart.

Frage ist der Belag der Tischplatte, der sie vor Zerstörung durch Hitze und Säure schützen soll. Glas (dicke Platten aus gewöhnlichem Glas) sieht sehr sauber aus, ist nicht zu teuer, muß aber sorgsam vor zu großer Hitze sowie zu starker Belastung geschützt werden, da es sonst springt. Es ist also nicht empfehlenswert. Teuer, aber sonst gut, ist der Belag mit gewalztem Blei. Am billigsten kommt man weg, wenn man den Tisch mit 1 mm starker Asbestpappe belegt, die man an den Rändern mit kleinen Nägeln befestigt. Dieses Material ist billig und kann leicht erneuert werden, wenn der Belag schmutzig geworden ist, was etwa einmal im Jahr der Fall sein wird. Gegen Hitze und Säure ist Asbest vollkommen unempfindlich.

Zur Aufbewahrung der Apparate und Reagenzien bewährt sich ein großer, verschließbarer Schrank, im Notfall ein Regal.

Steht der Laboratoriumsraum mit einem Kamin in Verbindung, so kann man sich leicht einen Abzug herstellen, um schlecht riechende Dämpfe aus dem Zimmer zu entfernen. Man braucht nur ein Rohr (Ofenrohr) in den Kamin einfügen zu lassen, es nach unten umzubiegen und zu einem Trichter zu erweitern (Fig. 66.) Unter dem Trichter werden dann die Gefäße, in denen sich die übelriechenden Dämpfe entwickeln, aufgestellt. — Wenn es erlaubt ist, ein Loch durch die Hauswand zu brechen, so hat man damit ebenfalls einen höchst einfachen Abzug. Entwickelt man z. B. Chlor, dann braucht man nur, nachdem man eine genügende Zahl von Zylindern mit dem Gas gefüllt hat, den Gasentwicklungsapparat mit einem Stück Kautschukschlauch oder Bleirohr zu verbinden und es durch das Loch ins Freie zu leiten. Im Sommer kann man auch den Schlauch einfach durchs geöffnete Fenster führen. Besitzt man im Laboratorium eine Wasserleitung und damit die Möglichkeit, eine Wasserstrahlpumpe (siehe S. 260) zu verwenden, so kann man das Ende der Gasentwicklungsapparate auch durch einen Gummischlauch mit der Saugpumpe verbinden und dadurch die Gase absaugen. Damit sie nicht noch nach dem Verlassen der Pumpe ins Zimmer entweichen können, umgibt man die Ausströmöffnung der Pumpe mit einem Konus aus Blech, oder setzt noch ein Stück Kautschukschlauch an, das bis in das Abflußrohr hineinführt (Fig. 67). Bei dieser Anordnung muß man nur aufpassen, daß man nicht zu stark saugt.

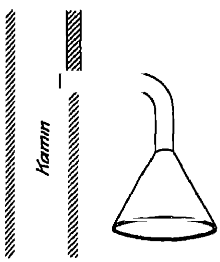


Fig. 66. Abzug.

Flüssigkeiten bewahrt man in Flaschen mit engem Hals, feste Substanzen in weithalsigen Gefäßen auf. Wenn es sich irgend mit dem Kassenstand verträgt, verwende man ausschließlich Flaschen mit

eingeschliffenem Glasstopfen. Korke können im Notfall auch gebraucht werden, außer zum Verschluß der Flaschen, die starke Säuren oder Alkalien enthalten. Größter Wert ist auf Ordnung in den Chemikalien zu legen. Jede Flasche sei mit einer Etikette versehen, die den Inhalt deutlich angibt, am besten schreibt man die chemische Formel[1]) auf

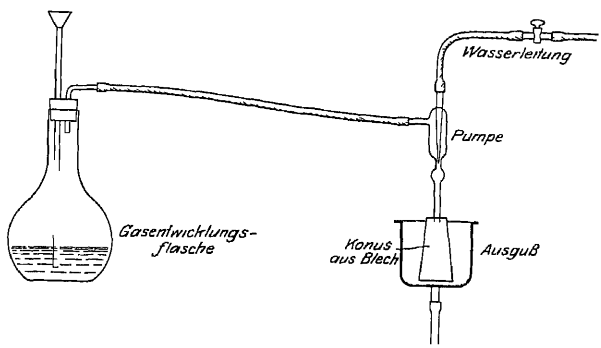


Fig. 67.
Ableiten übelriechender Gase.

die Etikette, man lernt sie dadurch mühelos auswendig und verhütet außerdem, daß Unberufene sich an häufig im Haushalt gebrauchten Chemikalien, wie Alkohol, Ammoniak, Salzsäure usw., vergreifen. Wenn man größere Chemikalienbestände hat, bringt man sich vorteilhaft im Laboratorium eine Übersichtstabelle an, die man sich folgendermaßen herstellt: man teilt sich einen großen Papierbogen in eine Anzahl von Quadraten ein und schreibt in die oberste wagrechte Reihe die

Element	Al	B	Bi	Be	Ca	Ce	F	Fe	K	Na	Mn	Mo	P	Pb	Sr
elementar	×							×							
Oxyde								× 2 3			× 0 2				
Carbide															
Chloride										×					
Sulfate			×												
Sulfite															
Thiosulfate															

Elemente, in die erste senkrechte die verschiedenen Säuren, die mit den Elementen Salze bilden, wie es vorstehende Tabelle auszugsweise angibt. Die zweite wagrechte Reihe bezeichnet dann die Stoffe, die

[1]) Sehr praktisch ist es, gleichzeitig auch noch das Molekulargewicht auf den Etiketten zu vermerken.

elementar vorhanden sind, die dritte die Oxyde, die vierte die Carbide usw. Das Vorhandensein eines Stoffes wird durch ein Kreuzchen an der entsprechenden Stelle angedeutet, bei Oxyden kann man außerdem noch durch beigesetzte Zahlen die Oxydationsstufe angeben, wie hier z B bei Mangansuperoxyd (MnO_2) durch die Zahlen 0—2, und bei Ferrioxyd (Fe_2O_3) durch 2—3 Außerdem ware nach dieser Tabelle z B noch vorhanden: elementar Aluminium, Eisen und Kalium, ferner Natriumchlorid und Bariumsulfat Bei Eisen, Quecksilber und allen Elementen, die Verbindungen in verschiedenen Wertigkeiten bilden, muß man auch verschiedene Rubriken anlegen, bei Eisen also z B die Rubrik Fe · für Ferro- und Fe für Ferriverbindungen Ist der Vorrat an einem bestimmten Stoff zur Neige gegangen, dann steckt man mit einer Stecknadel ein Stück farbiges Papier auf die entsprechende Stelle der Tabelle, wodurch man daran erinnert wird, daß der betreffende Körper neu anzuschaffen ist Die freien Sauren kann man entweder in der ersten senkrechten Reihe, also noch vor den Elementen, registrieren, oder indem man sich auch eine senkrechte Rubrik mit der Bezeichnung H anlegt und dann die Schwefelsaure als „Wasserstoffsulfat“, Salpetersaure als „Wasserstoffnitrat“ usw eintragt

Starke Gifte mussen selbstverstandlich immer gut verschlossen aufbewahrt werden Es muß hier uberhaupt einiges über den Umgang mit giftigen Substanzen gesagt werden Naturlich laßt es sich nicht vermeiden, mit Giften zu hantieren, wenn man die Chemie grundlich kennen lernen will Die Angst davor ist in dem Augenblick vollkommen grundlos, in dem man sich der Gefahrlichkeit dieser Stoffe bewußt ist und mit Überlegung handelt Deshalb sei man stets peinlichst vorsichtig, niemals hastig Doppelte Vorsicht ist bei denjenigen Versuchen geboten, bei denen noch einmal besonders dazu gemahnt ist Niemals aber versuche man, Blausaure darzustellen, da es infolge der Fluchtigkeit dieser Verbindung unabsehbare Folgen haben könnte Mit allen anderen Giften kann man mit der nötigen Umsicht ohne jede Gefahr umgehen Giftige Substanzen dürfen nach Beendigung der Versuche nicht stehen bleiben, sondern sind fortzugießen oder einzuschließen Die Tischplatte muß feucht aufgewischt werden, damit nichts verstreut liegen bleibt Zum Schluß wasche man sich die Hande Hat man wunde Hande, so arbeite man nur mit Gummihandschuhen!

Zu allen chemischen Arbeiten halt man sich entweder einen besonderen, alten Anzug oder man zieht einen Schutzmantel (Operationsmantel) oder Gummischurze an Bei vielen Versuchen ist auch das Tragen einer Schutzbrille (Automobilbrille) dringend anzuraten

Viel gebraucht werden im Laboratorium Glasapparate wie Kochflaschen, Retorten usw Ein größerer Vorrat an diesen Dingen ist

natürlich angenehm, man kann aber ganz gut auch mit wenigem auskommen. Es ist überhaupt sehr anzuraten, sich nicht gleich alles auf einmal anzuschaffen, sondern mit kleinen Mitteln zu beginnen. Dadurch lernt man, wie man Versuche durch kleine Abänderungen auch mit einem weniger vollkommenen Apparat anstellen kann, und hat für später viel gewonnen. Hat man dann einmal einige Gewandtheit im Experimentieren erlangt, so läßt sich die Einrichtung des Laboratoriums immer noch vervollständigen.

Die gebräuchlichsten Glasapparate sind:

Kochflaschen. Es gibt Kochflaschen in zwei Formen und in mehreren Größen: gewöhnliche Kochflaschen (Fig. 68), und Erlenmeyerkolben (Fig. 69). Die Erlenmeyerkolben haben den Vorteil, daß sie sich leichter reinigen lassen als gewöhnliche Kochflaschen. Es gibt Kochflaschen in allen Größen, von 20 ccm bis zu mehreren Litern Inhalt. Da die Kochflaschen überall gleichmäßig dick sind, können sie erhitzt werden, ohne daß man ein Springen zu befürchten hat.

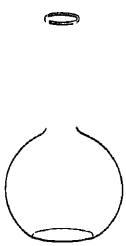


Fig. 68.
Kochflasche.

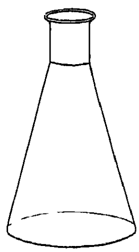


Fig. 69.
Erlenmeyerkolben.

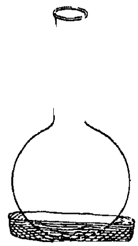


Fig. 70.
Rundkolben.

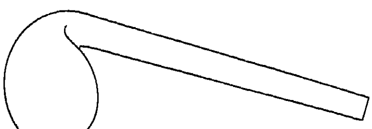


Fig. 71.
Retorte.

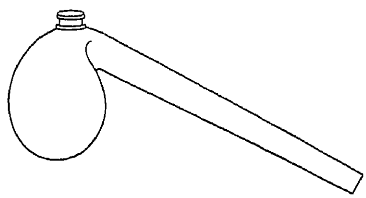


Fig. 72.
Tubulierte Retorte.

Rundkolben (Fig. 70) haben im Gegensatz zu Kochflaschen keinen flachen, sondern einen runden Boden. Man kann sie infolgedessen nicht unmittelbar auf den Tisch stellen, sondern muß sie auf Strohkränze aufsetzen. Man verwendet sie ebenfalls zum Erhitzen von Flüssigkeiten.

Retorten (Fig. 71) sind bauchige Gefaße mit langem Hals, die zum Erhitzen und Destillieren von Flussigkeiten dienen

In tubulierte Retorten (Fig 72) kann man wahrend des Gebrauchs Gase einleiten oder Thermometer einfuhren

Becherglaser (Fig 73 u 74) mit und ohne Ausguß, mit Inhalt von 10 ccm bis 1 Liter, dienen zum Auflösen, Erhitzen, Ausfallen von Niederschlagen usw

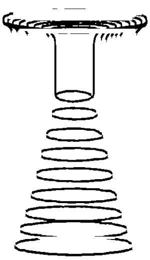


Fig. 73
Bechergläser

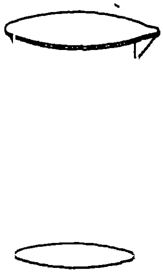


Fig 74
Becherglas mit Ausguß

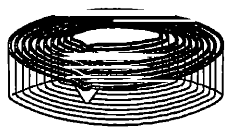


Fig 75
Krystallisationsschalen

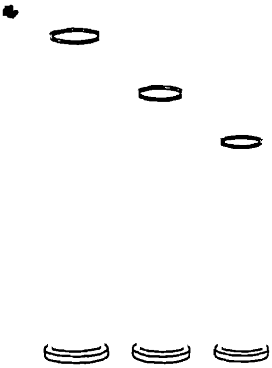


Fig 76
Standzylinder



Fig 77
Kugelrohre



Fig 78
Kugelrohre

Krystallisierschalen (Fig 75) sind flache Glasschalen verschiedenen Durchmessers, in denen man Krystalle sich abscheiden laßt

Zylinder zum Aufbewahren von Gasen (Fig 76) sind sehr notwendige Ausrüstungsgegenstande. In den meisten Fallen kann man solche mit gewöhnlichem Rand verwenden, ab und zu wird man auch einmal solche mit „abgeschliffenem Rand" gebrauchen mussen, die man durch Bedecken mit einer mattgeschliffenen Glasplatte luftdicht abschließen kann

Kugelrohren (Fig 77 u 78) dienen zum Erhitzen von Substanzen in einem Gasstrom. Sie sind aus schwer schmelzbarem Glas angefertigt und

haben in der Mitte eine oder mehrere Kugeln. Sie haben den Übelstand, daß sich die Substanzen, die man in die Kugel bringt, sehr rasch hoch aufschichten, wodurch sie mit dem Gasstrom, den man durch die Rohre leitet, nur oberflachlich in Beruhrung kommen, wenn man nicht Sorge tragt, dies durch bestandiges Erschuttern der Rohre zu vermeiden. Man verwendet deshalb besser gerade Glasrohren aus schwer schmelzbarem Glas, in denen die Substanzen flacher ausgebreitet liegen.

Reagenzglaser (Fig 79) heißen Rohrchen von dunnwandigem Glas, in denen man kleine Mengen von Flussigkeiten erhitzen, Niederschlage entstehen lassen, Substanzen auflosen usw. kann. Da sie sehr verwendungsfahig sind, sollte man sie in großerer Zahl und verschiedener Große vorratig halten.

Trichter aus Glas (Fig 80) werden zum Filtrieren benutzt. Wir gebrauchen 3 von 5—12 cm Durchmesser mit schrag abgeschnittener Ausflußrohre.



Fig 79
Reagenzglas

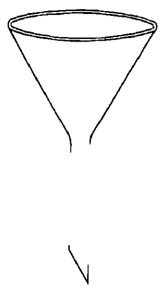


Fig 80
Trichter



Fig 81
Trichterrohr

Trichterrohre (Fig 81) sind Trichter mit besonders langem Ausflußrohr und dienen zum Zusammenstellen von Gasentwickelungsapparaten.

Glasrohren und Glasstabe werden sehr viel zum Zusammenstellen der meisten Apparate gebraucht. Man schaffe sich einige Stucke in verschiedenen Langen und Durchmessern (von 5—10 mm) an. Außerdem braucht man auch weite Rohren aus schwer schmelzbarem Glas (Durchmesser 15—20 mm). Man erkennt schwer schmelzbares Glas daran, daß es an den Kanten blaulich schimmert.

Ein besonders widerstandsfahiges Glas kommt unter dem Namen „Jenaer Glas" in den Handel. Man stellt aus ihm Kochflaschen, Becherglaser, Reagenzglaser, Retorten usw. her. Gegenstande aus Jenaer

Glas sind etwas teurer als die aus gewöhnlichem, dafur aber auch widerstandsfahiger gegen starkes Erhitzen

Mensuren (Fig. 82) nennt man zylindrische Gefaße, die durch Querstriche so abgeteilt sind, daß sie bestimmte Flussigkeitsmengen leicht abzumessen gestatten

Man verwendet vorteilhaft eine kleine und eine größere Mensur Als kleine dient eine von 10 ccm Inhalt, die in einzelne Kubikzentimeter eingeteilt ist, als große eine von 100 oder 200 ccm Inhalt, die von 5 zu 5 ccm Querstriche hat Zum Abmessen größerer Flüssigkeitsmengen, bei denen es nicht auf außerste Genauigkeit ankommt, bedient man sich eines gewöhnlichen Meßgefaßes aus Glas oder Porzellan, dessen Inhalt an seiner Außenseite angegeben ist (Fig 83)

Genauer, aber teurer sind die Meßkolben mit eingeschliffenem Glasstopfen, die am Hals eine eingeritzte Marke tragen, bis zu der man sie füllen muß (Fig 84)

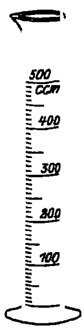


Fig 82
Mensur

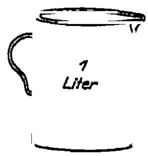


Fig 83
Meßgefaß



Fig 84
Meßkolben



Fig 85
Pipette

Pipetten (Fig 85) sind Instrumente, die dazu dienen, kleine abgemessene Flussigkeitsmengen aus einem Gefaß zu entnehmen Sie kommen von 1—100 ccm Fassungsvermogen in den Handel Fur unsere Zwecke genügt eine für 10 ccm vollkommen Auch diese eine braucht man nur dann, wenn man Versuche uber Maßanalyse anstellen will Das gleiche gilt von den

Buretten (Fig 86) Das sind Meßgefaße in Röhrenform, je nach ihrem Inhalt in $^1/_{10}$ oder ganze Kubikzentimeter eingeteilt und an ihrem unteren Ende durch einen Quetsch- oder Glashahn geschlossen Man gebraucht Buretten von 10—100 ccm Fassungsvermögen Die fur uns passendste faßt 100 ccm und ist in $^1/_{10}$ ccm geteilt

Hat man im Laboratorium eine Wasserleitung zur Verfugung, so schaffe man sich eine Wasserstrahlpumpe (Fig 87) an, die zu billigem

Preise in jeder Handlung chemischer Bedarfsartikel zu haben ist. Ihre Wirkungsweise beruht darauf, daß das durch das innere Rohr ausströmende Wasser die Luft aus dem Mantelgefäß mitreißt, wodurch eine kräftige Saugwirkung erzielt wird. Setzt man diese Pumpe auf eine mit zwei Hälsen und mit einem Bodentubus versehene Flasche auf, so hat man damit in einfachster Weise ein

Wasserstrahlgebläse hergestellt (Fig. 88), das die mannigfachsten Dienste leisten kann. Die von dem Wasserstrahl mitgerissene Luft strömt in die Flasche und entweicht, da sie keinen andern Ausweg findet, in Form eines kräftigen Strahls durch den zweiten Hals. Den Wasserabfluß reguliert man durch einen in den Bodentubus eingesetzten Schlauch mit Quetschhahn. Auf diesem Prinzip beruhende Gebläse sind auch käuflich zu haben.

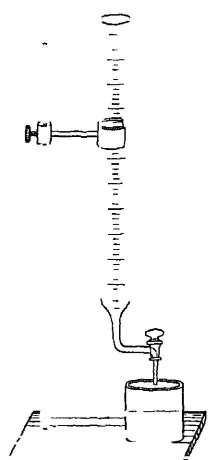


Fig. 86
Burette

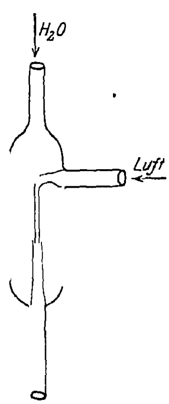


Fig. 87
Wasserstrahlpumpe

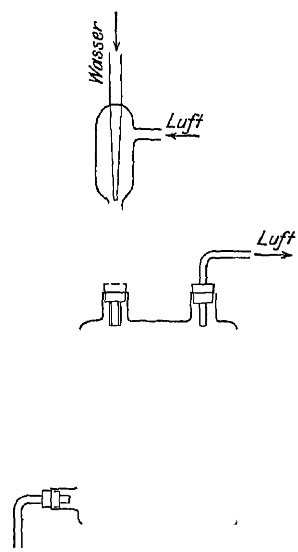


Fig. 88
Wasserstrahlgebläse

Saugflaschen (Fig. 89) dienen zum Filtrieren mit Hilfe der Wasserstrahlsaugpumpe. Sie haben noch einen Ansatz, durch den sie mit Hilfe eines Schlauchs an die Pumpe angeschlossen werden können.

Heizvorrichtungen. Hat man im Laboratorium Gas zur Verfügung, dann heizt man mit Bunsenbrennern oder Teclubrennern. Der Bunsenbrenner beruht auf dem Prinzip, die Hitze, die durch die Verbrennung des Leuchtgases erreicht wird, durch Zuführung von Luftsauerstoff noch zu steigern, da dann auch noch der im Leuchtgas enthaltene Kohlenstoff vollständig verbrennt. Der gewöhnliche Bunsenbrenner besteht aus zwei Teilen: dem Fuß A und dem auf den Fuß aufgeschraubten „Brennerrohr" B (Fig. 90). Durch den Fuß gelangt Leucht-

gas in den Brenner und strömt aus der feinen Spitze in das Brennerrohr, mischt sich dabei mit Luft, die es durch die Löcher des Brennerrohrs ansaugt, und wird dann am oberen Ende des Rohrs entzündet, wo es mit nichtleuchtender, sehr heißer Flamme verbrennt Ein auf das Brennerrohr aufgesetzter Ring erlaubt durch teilweises Schließen der Löcher eine Regulierung des Luftzuflusses (Fig 91) Manche Brenner tragen noch am Rohr eine Vorrichtung zum Aufsetzen einer als Schornstein wirkenden Blechhülse Wenn man lange Röhren erhitzen will, so kann man die Flamme des Bunsenbrenners dadurch verbreitern, daß man einen schmal geschlitzten Aufsatz auf die Brennerröhre setzt Noch höhere Hitzegrade als mit dem Bunsenbrenner lassen sich mit dem auf gleichem Prinzip beruhenden Teclubrenner (Fig. 92) erzielen Der Luftzufluß wird bei ihm nicht durch einen Ring, sondern durch Auf- und Abschrauben einer Scheibe geregelt

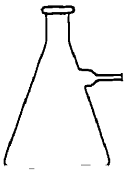


Fig 89
Saugflasche

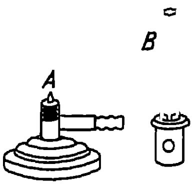


Fig 90
Bunsenbrenner

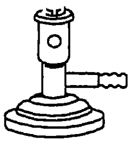


Fig 91
Bunsenbrenner, zusammengesetzt

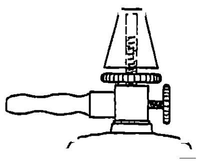


Fig 92
Teclubrenner

Gebläselampen (Fig 93) dienen zur Erzielung sehr hoher Temperaturen und lassen sich, wenn man im Besitz eines Wasserstrahlgebläses ist, mit Vorteil verwenden Sie beruhen ebenfalls auf dem Prinzip des Bunsenbrenners, nur wird bei ihnen nicht die Luft durch den Gasstrom angesaugt, sondern mit dem Geblase hineingeblasen

Ist keine Gasleitung im Laboratorium vorhanden, so muß man sich mit Spirituslampen, Heizapparaten fur Spiritusgas, Bunsenbrennern für Benzin behelfen Man lasse sich in solchen Fallen von seinem Handler geeignete Vorschlage machen

Sonstige Ausrustungsgegenstande Kochflaschen, Bechergläser usw, in denen Flussigkeiten erhitzt werden, müssen auf ein Stuck Drahtnetz (Eisen- oder Messingdraht) oder eine dunne Asbestscheibe gestellt werden Man legt das Drahtnetz auf einen eisernen Dreifuß (Fig. 94), stellt das Gefaß darauf und schiebt den Bunsenbrenner unter Reagenzglaser kann man beim Erhitzen in der Hand halten, besser aber nimmt man einen Reagenzglashalter aus Holz (Fig 95)

Zum Schmelzen von Substanzen verwendet man kleine Schmelztiegel aus hessischem Ton oder Porzellan in verschiedenen Größen Die Tiegel werden zum Erhitzen mittels eines Tondreiecks (Fig 96) in einen Dreifuß gehängt

Die heißen Tiegel faßt man mit einer Tiegelzange (Fig

Das Verdampfen von Flüssigkeiten nimmt man zweckmäßi Abdampfschalen (Fig 98) aus Porzellan vor

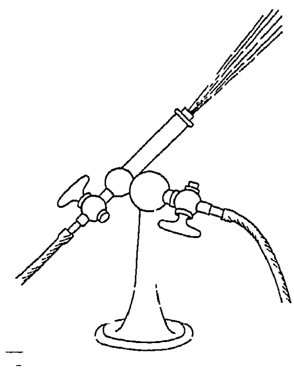


Fig 93
Gebläselampe



Fig 95
Reagenzglashalter

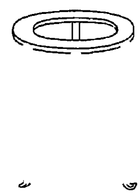


Fig 94
Dreifuß

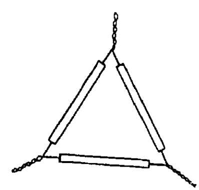


Fig 96
Tondreieck

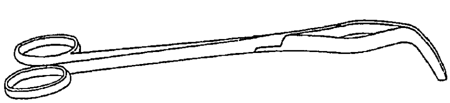


Fig 97
Tiegelzange

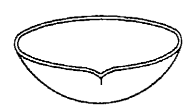


Fig 98
Abdampfschale

Retorten, Röhren, Kochflaschen usw müssen häufig in ein Stativ gespannt werden Man tut gut, sich zwei bis drei gewöhnliche Eisenstative und eine Anzahl dazu gehörender Stativklammern zu halten (Fig 99) Auch Holzstative kann man hin und wieder gebrauchen

Bequem, aber nicht nötig, sind Tischstative (Fig 100) und Röhrenhalter

Zum Filtrieren spannt man die Trichter einfach in eine Stativklammer oder man hängt sie in ein über das Becherglas gelegtes Tondreieck oder in ein besonderes Filtrierdreieck aus Holz

Das Trocknen von Niederschlägen geschieht in Exsikkatoren (Fig 101), das sind luftdicht verschließbare Glasgefäße, die mit einem

Trockenmittel gefüllt werden. In einem Einsatz aus Porzellan können kleine Tiegel eingehängt werden. Häufig haben sie noch einen durch Glashahn verschließbaren Ansatz, durch den sie luftleer gepumpt werden können.

Mitunter lassen sich auch an Stelle von Exsikkatoren poröse Tonteller oder Tonscherben verwenden.

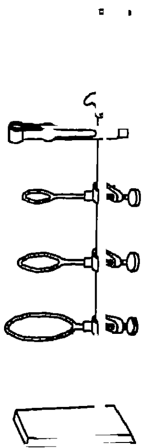


Fig. 99.
Stativ

Für manche Versuche ist eine Rührvorrichtung sehr nützlich. Sie besteht aus einer kleinen Wasserturbine (Fig. 102), die an ein Stativ befestigt wird, und einem mit ihr durch endlose Schnur verbundenen Rührer (Fig. 103.)

Zum Durchbohren von Korkstopfen dient ein Korkbohrer (Fig. 104), der aus einer Anzahl verschieden weiter, scharfkantiger Messingröhren besteht. Glasröhren schneidet man mit einer kleinen, dreikantigen Feile. Auch etwas Handwerkszeug (kleiner Hammer, Bohrer, Blechschere, Beiß- und Drahtzange) wird oft nützlich sein.

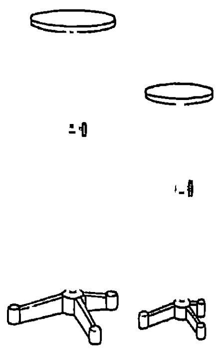


Fig. 100
Tischstative

Gummi wird in Form von Schläuchen und Stopfen viel gebraucht, ist aber leider sehr teuer und muß sorgfältig behandelt werden, wenn er nicht bald verderben soll. Als Gasschlauch [1]) verwendet man

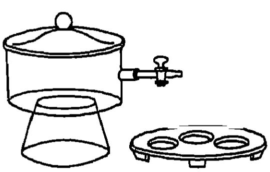


Fig. 101
Exsikkator

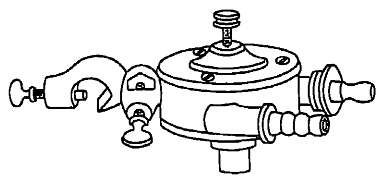
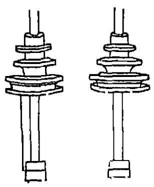


Fig. 102
Turbine

Schläuche von etwa 10 mm Durchmesser und 2 mm Wandstärke. Verbindungen von Apparaten mit der Saugpumpe müssen mit „Druckschlauch" bewerkstelligt werden. (Gummischläuche mit sehr dicker Wand und geringer lichter Weite.) Gewöhnlicher Schlauch würde

[1]) Sehr zweckmäßig sind auch die „biegsamen Metallgasschläuche", die in allen Gummiwarenhandlungen erhältlich sind.

durch den äußeren Luftdruck zusammengepreßt werden. Zur Verbindung von Gasentwicklungsapparaten mit den übrigen Apparatteilen verwendet man „schwarzen Patentgummischlauch“ von einer dem Durchmesser der Röhren entsprechenden lichten Weite. — Gummistopfen haben vor Korkstopfen den großen Vorteil, unbedingt sicher luftdicht zu schließen, aber ihr hoher Preis steht ihrer allgemeinen Verwendung sehr im Weg. In den allermeisten Fällen braucht man deshalb



Korkstopfen, von denen man sich eine genügende Anzahl in verschiedenen Größen vorrätig halten muß.

Für manche Versuche zweckmäßig ist ein chemisches Thermometer, dessen Skala bis 360° C reicht (Preis etwa 3 M.).

Für Elektrolysen braucht man Elektrizität in Form von Gleichstrom. Am bequemsten entnimmt man ihn aus kleinen Akkumulatoren, die man heutzutage überall leicht wieder laden lassen kann. Der Gebrauch von Chromsäurebatterien oder Trockenelementen ist nicht anzuraten, weil sie eine äußerst sorgfältige Behandlung erfordern und trotzdem meist eine Quelle steten Ärgers sind. Akkumulatoren dagegen sind billig zu haben und bei sachgemäßer Behandlung durchaus zuverlässig. Für unsere Zwecke sind 4 Zellen von 8—10 Ampèrestunden Kapazität durchaus genügend. Die Batterie bringe man in der Nähe des Experimentiertischs an und verbinde jeden Pol jeder Zelle mit einer besonderen Klemmschraube, um sie nach Bedarf neben- oder hintereinander schalten zu können. Auf dem Tisch selbst kann man dann noch zwei „Tischklemmen“ befestigen, an die man die Hauptleitung, die von der Batterie kommt, anschließt; dies ermöglicht eine bequeme Stromabnahme. Zur Regelung der Stromstärke kann man noch einen kleinen Widerstand[1]), zu ihrer Messung Volt-[1]) und Amperemeter[1]) einschalten.

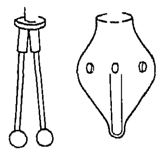


Fig. 103. Rohrer.

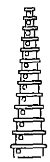


Fig. 104. Korkbohrer.

---

[1]) Genaue Angaben über Behandlung und Herstellung aller elektrischen Apparate siehe Schnetzler, Elektrotechn. Experimentierbuch, Stuttgart, und Elbs, Die Akkumulatoren.

Über die Behandlung der Apparate und die gebräuchlichsten Laboratoriumsarbeiten.

Wie schon bei den Chemikalien erwähnt, ist auch bei den Apparaten Ordnung und Sauberkeit oberstes Gesetz. Nichts macht einen schlechteren Eindruck als beschmutzte Glasgefäße, verstaubte Reagenzgläser, Unordnung auf dem Experimentiertisch Man gewöhne sich deshalb von allem Anfang an sauberes und genaues Arbeiten Alle Glasgefäße reinige man sofort nach Gebrauch Wenn man Niederschläge längere Zeit in Bechergläsern oder Kochflaschen stehen läßt, dann setzen sie sich häufig so fest an die Glaswände an, daß man die Gefäße nur mit größter Mühe reinigen kann In solchen Fällen füllt man etwa einen Eßlöffel Sand hinein und schwenkt mit Wasser tüchtig um Bechergläser und Reagenzgläser lassen sich leicht mit einer Reagenzglasbürste, Büretten mit einer Bürettenbürste reinigen Zum Schluß spült man alle Glasgefäße mit reinem, womöglich destilliertem Wasser aus und stellt sie zum Trocknen weg oder trocknet sie mit einem Leinentuch ab Alle anderen Stoffe als Leinen fasern! Sehr bequem ist ein Trockenbrett, das man sich leicht selbst herstellen kann. (Fig 105)

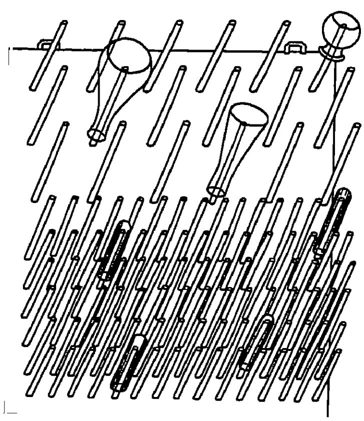


Fig 105
Trockenbrett

Eiserne Gegenstände verrosten im Laboratorium leicht Es ist deshalb ratsam, sich feineres Handwerkszeug vernickelt anzuschaffen Bei den Eisenstativen beugt man dem Verrosten dadurch vor, daß man sie erst mit feinem Schmirgelpapier blank scheuert und sie dann mit einem in Maschinenöl oder „Marsöl" getauchten Wattebausch einreibt

Außerordentlich lästig ist das Anlaufen der Glaswaren im Laboratorium. Alle Reagenzgläser usw. überziehen sich nach einiger Zeit mit einem grauen Hauch, der teils aus Staub, teils aus Salmiak besteht Wenn man nämlich im Laboratorium Salzsäure und Ammoniak vorrätig hält, dann genügen die Spuren dieser Stoffe, die sich der Luft beimischen, zur Bildung minimaler Mengen von Ammoniumchlorid (siehe Vers. 81), das sich als feiner Hauch auf allen Glasgegenständen niederschlägt Dagegen hilft also nur sorgfältigster Verschluß der genannten Stoffe

Eine ganz besondere Pflege erfordern Gummischläuche, wenn sie nicht brüchig werden sollen. Wenn man sie nicht braucht, hängt man sie so auf, daß sich keine Einknickungen bilden können, am besten über ein besonderes Schlauchbrett (Fig. 106.)

Gegen die Halogene sowie gegen Säuren ist Gummi sehr empfindlich. Hat man also Chlor oder sonst einen der genannten Stoffe durch einen Gummischlauch geleitet, so spüle man ihn erst mit sehr stark verdünnter Kalilauge, dann mit Wasser aus und hänge ihn zum Trocknen auf. — Gummistopfen dürfen nicht in Apparaten stecken bleiben, da sie durch Druck hart werden. Alter Gummi wird ebenfalls hart und brüchig. Alte Schläuche kann man manchmal durch Kochen in Wasser wieder gebrauchsfähig machen, aber man wird selten viel Erfolg damit haben. Man muß mit der Verwendung alter Schläuche vorsichtig sein, weil sie häufig nicht mehr luftdicht sind.

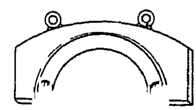


Fig. 106.
Schlauchbrett

Das Schneiden und Biegen von Glasröhren erfordert einige Übung. Zum Schneiden benutzt man eine kleine dreikantige Feile, mit der man die Röhre an der Stelle, an der sie durchgeschnitten werden soll, anritzt, worauf sie sich glatt abbrechen läßt. Der Rand der Bruchstelle ist immer scharfkantig. Man tut deshalb gut, ihn in der Bunsenflamme rund zu schmelzen; zu diesem Zweck bringt man das Ende der Röhre unter beständigem Drehen in die Flamme, bis das Glas weich geworden ist. Man erhitze nicht zu lange, damit die Ränder nicht einsinken und dadurch den Durchmesser der Röhre verkleinern. Die eben besprochene Methode des Glasschneidens gelingt nur dann, wenn der Durchmesser der Röhren nicht größer als höchstens 10 mm ist. Bei größeren Röhren muß man den Feilstrich rund um das Rohr herumziehen, wobei man die Feile zweckmäßig mit einem Tropfen Terpentinöl befeuchtet. Dann erhitzt man einen spitzen Glasstab möglichst stark und berührt mit dem glühenden Glas den Feilstrich, worauf das Rohr meist glatt abspringt. Das gleiche Verfahren wird zum Schneiden dickwandiger Röhren aus schwer schmelzbarem Glas angewandt.

Gewöhnliche Glasröhren lassen sich leicht biegen. Man verwendet dazu entweder einen gewöhnlichen, mit leuchtender Flamme brennenden Fischschwanzbrenner, oder man setzt auf den Bunsenbrenner einen Aufsatz, der eine breite Flamme („zum Röhrenerhitzen“) hervorbringt, und dreht die Luftregulierungshülse so weit zu, daß eine schwach leuchtende Flamme entsteht. Hat man weder einen Fischschwanzbrenner noch einen Aufsatz zum Bunsenbrenner, so halte man die

Röhre wenigstens schrag in die Flamme, so daß sie auf eine Strecke von 3—4 cm erhitzt wird (Fig 107) Die Erhitzung muß sehr gleichmäßig vor sich gehen, weshalb man die Röhre bestandig langsam um sich selbst dreht Sobald man fuhlt, daß das Glas weich wird, laßt man das eine Ende der Röhre los und hört mit Drehen auf Das freie Ende sinkt infolge seines Gewichts langsam herunter, wodurch eine sehr schöne, regelmaßige Biegung entsteht Niemals versuche man, Röhren mit Gewalt zu biegen, da dadurch immer Knicke entstehen, an denen die Rohre nach dem Erkalten leicht abbrechen (Fig 108)

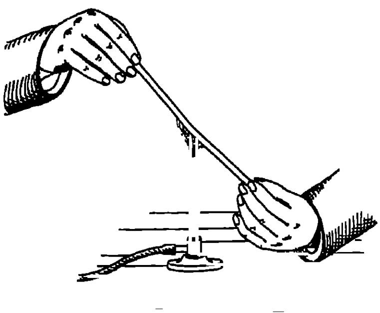


Fig. 107
Biegen von Glasrohren in der Bunsenflamme

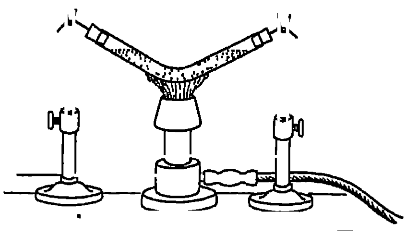


Fig 109
Biegen weiter Glasrohre



Fig 108
Gut und schlecht gebogene Glasrohre



Fig 110
Falsch und richtig ausgezogene Rohren Die obere ist schief ausgezogen, die mittlere ist ungleichmaßig erhitzt

Röhren mit großem Durchmesser biegt man auf die Weise, daß man sie mit Sand fullt, ihre Enden mit Stopfen verschließt und sie uber einer möglichst breiten Flamme aufhangt (Fig 109) (Erst drehen, bis das Glas weich ist, dann aufhangen)

Ausziehen von Glasröhren Man erhitzt die Rohre unter fortwahrendem Drehen, bis sie weich ist, nimmt sie dann rasch aus der Flamme und zieht sie, wahrend man sie bestandig zwischen Daumen Zeige- und Mittelfinger hin und her dreht, auseinander Man erhalt auf diese Weise sehr schöne Spitzen. Wenn die Rohre kalt geworden

ist, schneidet man sie auseinander und schmilzt etwaige schiefe Ränder an der Spitze rund, wobei man aber äußerst vorsichtig zu Werk gehen muß, damit die Spitze nicht zuschmilzt oder sich umbiegt. Die Figur 110 zeigt richtig und falsch ausgezogene Glasröhren.

Kugelröhren blasen sowie Glasröhren aneinandersetzen, ist ziemlich schwierig, man kann es nur so lernen, daß man es sich von einem Glasbläser vormachen läßt[1]). Da wir diese Arbeiten nicht nötig haben werden, sei auf ihre Besprechung verzichtet.

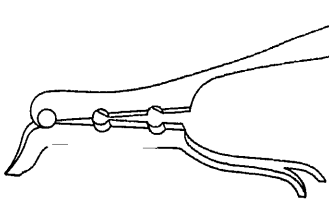


Fig. 111 a.
Korkpresse

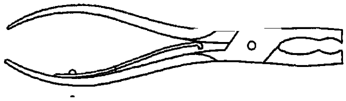


Fig. 111 b.
Korkzange

Behandlung von Korkstopfen. Neue Korke sind meist etwas hart. Um sie geschmeidig zu machen, verwendet man entweder eine *Korkpresse* (Fig. 111 a) oder *Korkzange* (Fig. 111 b), oder man wickelt den Kork gut in Papier und rollt ihn mit dem Fuß unter festem Aufdrücken einigemal auf dem Boden hin und her. Dieses Verfahren leistet genau die gleichen Dienste. Kommt es darauf an, eine Flasche, Zylinder usw. *luftdicht* zu verschließen, so wähle man den Kork immer etwas größer, als der Durchmesser des Flaschenhalses ist. Nachdem der Stopfen gepreßt ist, wird er gut hineinpassen. Am sichersten geht man, wenn man die zu solchen Zwecken verwendeten Stopfen vor ihrem Gebrauch in Paraffin kocht. Das schützt sie auch vor der Zerstörung durch Chlor.

Korke durchbohren. Diese Arbeit muß sehr häufig ausgeführt werden, wenn man Glasröhren in Korke einsetzen will. Man benutzt dazu einen *Korkbohrer* (siehe Fig. 104) und wählt denjenigen, dessen Durchmesser nicht ganz so groß ist wie der der Röhre, die in den Kork eingesetzt werden soll. Man nimmt den Stopfen in die linke Hand, den Bohrer in die Rechte und setzt ihn mit dem scharfen Rand senkrecht auf die Mitte des Korks auf. Dann dreht man den Bohrer langsam unter gelindem Druck und immer in derselben Richtung in den Kork hinein. Man bohre vorsichtig, damit das Loch nicht schief wird. Fühlt man, daß der Bohrer am anderen Ende des Stopfens durchkommt, dann setzt man einen alten Kork dagegen und bohrt nun vollends durch.

[1]) Siehe auch *Schnetzler*, Werkbuch fürs Haus. Stuttgart.

Mittels des jedem Bohrer beigegebenen Metallstifts stoßt man das im Hohlraum des Werkzeugs steckende Korkstuck aus und zieht dann den Bohrer unter langsam hin- und herdrehender Bewegung heraus Sollten die Wande des Bohrloches nicht ganz glatt sein, so kann man mit einer kleinen Rundfeile leicht nachhelfen, aber vorsichtig, damit das Loch nicht zu weit wird Bei den meisten Korkbohrern dient der Metallstift nicht nur zum Herausstoßen des Bohrmaterials, sondern kann auch quer durch zwei am oberen Rand der Bohrer angebrachte Löcher gesteckt und als Handgriff beim Bohren benutzt werden Korke müssen selbstverstandlich *vor* dem Durchbohren gepreßt werden

Zerkleinern von Chemikalien findet je nach der Art der Stoffe in *Metall-* oder *Porzellanmörsern* oder durch Zerschlagen mit dem Hammer statt Spröde, harte Materialien, wie z B Antimon, pulvert man in einem eisernen Mörser mit eiserner Keule Kleine Krystalle lassen sich in Porzellanmörsern verarbeiten, grobe Stücke zerkleinert man erst mit einem *Hammer* Man umwickle die Chemikalien dabei mit einem reinen Tuch, damit nichts verspritzt wird, und gebe acht, daß man mit dem Hammer keine Löcher in das Tuch schlagt, oder daß es von scharfkantigen Krystallen zerschnitten wird. Am besten nimmt man einen Holzhammer mit breitem Kopf Will man mehrere fein gepulverte oder feinkrystallinische Stoffe innig miteinander mischen, so verwendet man dazu eine *Reibschale* aus glasiertem Porzellan *Explosive Substanzen, vor allem chlorsaures Kalium, durfen nicht in der Reibschale verarbeitet werden!*

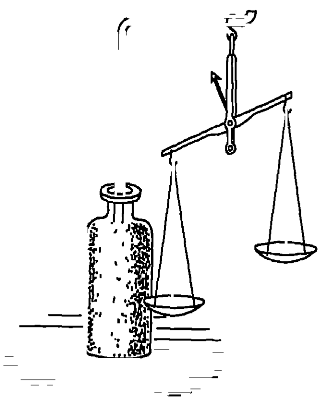


Fig 112
Handwage mit Stativ

Abmessen von Flussigkeiten und Abwiegen fester Stoffe Flussigkeiten werden in den bereits besprochenen Mensuren, Meßkolben und Meßgefaßen abgemessen Feste Substanzen wiegt man ab Fur unsere Zwecke ist eine sogenannte „Apotheker-Handwage mit Hornschalen" von 200 g Tragkraft vollkommen ausreichend Dazu braucht man noch einen gewöhnlichen (nicht analytischen) Messinggewichtssatz bis 200 g Die Wage befestigt man an ein Stativ, das man sich leicht aus einem gebogenen Glasstab herstellen kann, der in eine mit Sand oder besser mit Bleischrot gefullte Flasche eingesetzt ist (Fig 112)

Man mache den wagrechten Arm des Stativs nicht zu lang, da sonst der Schwerpunkt zu weit außerhalb des Unterstutzungspunktes

liegt, und bei großer Belastung der Wage die ganze Vorrichtung umkippen kann Die Apothekerwagen geben $^1/_{10}$ g noch gut an Man muß aber um ihre Leistungsfahigkeit zu erhalten, dafur sorgen, daß der Wagebalken nicht rostet Da das in der Laboratoriumsluft leicht eintreten kann, bewahrt man die Wage vorteilhaft auf einem Filzteller unter einer Glasglocke („Mikroskopglocke") auf Fur manche Versuche ist eine etwas großere Wage, deren Preis etwa 20 M betragen wird, empfehlenswert

Filtrieren Das Filtrieren bezweckt die Trennung fester Korper von flussigen Hat man also z B aus einer Losung einen Niederschlag gefallt, dann bleibt dieser auf dem Filter zuruck, wahrend die niederschlagfreie Losung (das „Filtrat") durch das Filter geht Zum Filtrieren braucht man ungeleimtes, festes Papier („Filtrierpapier"), das in Bogen und runden Scheiben in den Handel kommt Das scheibenformige ist praktischer, da es mit Leichtigkeit zu Filtern von stets gleicher Große gefaltet werden kann Zu diesem Zweck faltet man die Scheibe zweimal rechtwinklig, wodurch ein gleichschenkliges Dreieck mit krummer Basis entsteht, das beim Offnen einen Trichter liefert, bei dem auf der einen Halfte eine, auf der anderen drei Lagen Papier liegen (Fig 113) Dieser Papierkonus wird in einen Glastrichter gesetzt, der um etwa ½ cm großer ist als das Filter, und mit Wasser angefeuchtet, so daß er an den Glaswanden fest anliegt Man stellt dann den Trichter in ein Filtriergestell oder Filtrierdreieck (siehe S 263) und setzt ein Becherglas unter, worauf man die zu filtrierende Flussigkeit langsam in das Filter gießt, und zwar nicht direkt, da sonst das Papier reißen konnte, sondern an einem Glasstab entlang (Fig 114)

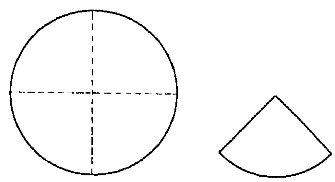


Fig 113
Falten eines Rundfilters

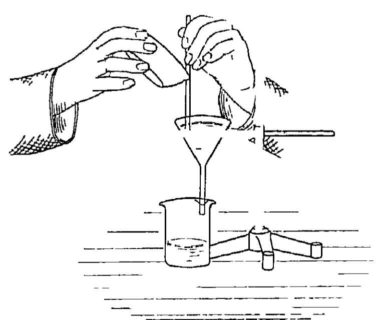


Fig 114
Eingießen von Flussigkeiten ins Filter

Der auf dem Filter sich ansammelnde Niederschlag muß meist noch *ausgewaschen* werden Dies geschieht ebenso wie das Anfeuchten des Filters vor Beginn

des Filtrierens, mittels einer Spritzflasche, die man sich aus einer Kochflasche, einem doppelt durchbohrten Kork und zwei Glasröhren, von denen eine zu einer Spitze ausgezogen ist, leicht herstellen kann (Fig 115)

Bläst man durch das kurze Rohr, so wird die Luft im Innern der Flasche zusammengepreßt und drückt dadurch das Wasser aus dem langen Rohr in einem feinen Strahl heraus

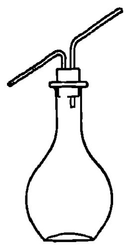


Fig. 115
Spritzflasche



Fig 116
Saugplatte

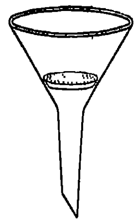


Fig 117
Trichter mit eingesetzter Saugplatte

Oft ist es vorteilhaft, unter vermindertem Druck zu filtrieren, wodurch man bedeutend an Zeit spart Man braucht dazu entweder einen Glastrichter mit Saugplatte oder, was bequemer ist, eine „Nutsche" aus Porzellan Eine Saugplatte (Fig. 116) ist ein Porzellansieb, das in einen Glastrichter gelegt und mit einer etwas größeren Scheibe aus Filtrierpapier bedeckt wird, so daß das Papier noch einige Millimeter an der Glaswand des Trichters anliegt Eine Nutsche (Fig 118) vereinigt Trichter und Saugplatte in einem Stück Man hat nur nötig, ihren durchlöcherten Boden mit einer genügend großen Scheibe aus Filtrierpapier zu bedecken Nutsche (oder Trichter mit Saugplatte) (Fig 117) werden dann mittels Kork oder Gummistopfen luftdicht in die Saugflasche (siehe Fig 89) eingesetzt und mit einem Stück Druckschlauch (siehe S 264) an die Wasserstrahlpumpe angeschlossen (Fig 119)

Die zu filtrierende Flüssigkeit gießt man langsam in die Nutsche Man sauge im Anfang nicht zu stark, um nicht Löcher in das Filter zu reißen

Starke Säuren, die Filtrierpapier zerstören würden, filtriert man durch Glaswolle Man stopft entweder ein Flöckchen Glaswolle mäßig fest in einen Trichter oder füllt ein 10 cm langes, 2—3 cm weites und an einem Ende zu einer groben Spitze ausgezogenes Röhrchen halb damit an und gießt die Flüssigkeit einfach durch, nachdem man die Glaswolle mit Wasser angefeuchtet hat

Hat man große Flüssigkeitsmengen, in denen schleimige Niederschläge enthalten sind, so wäre die Filtration durch Papier sehr zeit-

raubend Man beseitigt deshalb die Hauptmasse des Niederschlags zunachst mit dem „Koliertuch“ Zu dem Zweck spannt man ein Stuck Leinen oder Wollstoff uber einen viereckigen Holzrahmen, in dessen Ecken kleine, spitze Drahtstifte befestigt sind, und gießt die Flussigkeit durch das Tuch

Da sie nach dem Kolieren noch nicht ganz klar ist, muß sie noch durch Papier filtriert werden, dies bietet aber, da die Hauptmenge des Niederschlags entfernt ist, keine Schwierigkeiten mehr

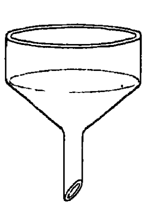


Fig 118
Nutsche

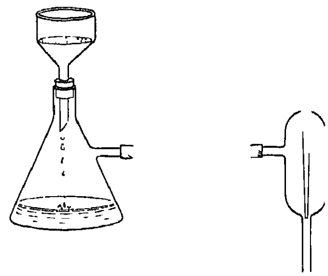


Fig 119
Filtrieren mit Nutsche
und Saugflasche

Destillieren Unter Destillation versteht man die Überfuhrung einer Flussigkeit in den dampfformigen Zustand und darauffolgende Wiederverdichtung des Dampfes zur Flussigkeit durch Abkuhlung Sie hat den Zweck, Flussigkeiten von Stoffen, die sie gelost enthalten, zu trennen Destilliert man z B eine Kochsalzlosung, so wird nur das Wasser verdampfen, wahrend das Kochsalz zuruckbleibt Man erhalt also als „Destillat“ reines Wasser, als „Ruckstand“ Kochsalz

Man destilliert am zweckmaßigsten aus Retorten oder Kochflaschen Die entweichenden Dampfe werden in ein Gefaß geleitet („Vorlage“) das je nach dem beabsichtigten Zweck eine Kochflasche, Rundkolben, Reagenzglas, Becherglas usw sein kann Ist die Leitung bis zur Vorlage genugend lang, so kuhlen sich die Dampfe haufig schon auf dem Weg so weit ab, daß sie wieder in den tropfbar flussigen Zustand ubergehen Nach einiger Zeit aber erhitzt sich das Leitungsrohr so stark, daß man seine Zuflucht zur kunstlichen Kuhlung nehmen muß In manchen Fallen wird es genugen einen Streifen Filtrierpapier, den man durch zeitweises Aufgießen von Wasser feucht erhalt, um das Rohr zu wickeln oder man stellt die Vorlage in kaltes Wasser oder Eis Wenn eine starkere Kuhlung erforderlich ist muß man besondere „Kuhler anwenden Der bekannteste ist der Liebigsche Kuhler, den man sich mit Leichtigkeit aus einem engeren und einem weiteren Glasrohr zwei doppelt durchbohrten Korken und zwei kleinen Rohren

fur Wasser-Zu und -Ableitung selbst herstellen kann (siehe Fig. 122) Er besteht aus einem Destillationsrohr, das mit einem Glasmantel umgeben ist, durch den man Wasser leiten kann (siehe auch Abb S 95)

Es gibt noch viele auf demselben Prinzip beruhende Kühler, die sich nur dadurch von dem Liebigschen unterscheiden, daß bei ihnen die Oberflache des Destillationsrohrs dadurch vergrößert ist, daß es mit Kugeln versehen (Fig 120) oder spiralig gewunden ist (Fig 121) Die Spiralkühler können naturlich bei derselben Leistung entsprechend kurzer sein als die Liebigschen

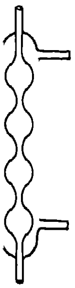


Fig 120
Kugelkuhler

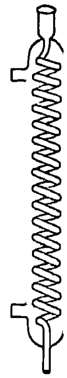


Fig 121
Spiralkuhler

Die Anordnung des Kuhlers im Destillationsapparat ergibt sich von selbst und ist aus beistehender Abbildung (Fig 122) leicht zu ersehen

Selbstverstandlich muß die Wasserzuleitung immer am tiefliegenden Ende des Kühlers an seiner Unterseite erfolgen, da andernfalls nicht der ganze Kuhlmantel gefullt, sondern das Wasser einfach durchfließen würde Haufig macht die Verbindung des Retortenhalses mit dem Kuhlrohr wegen

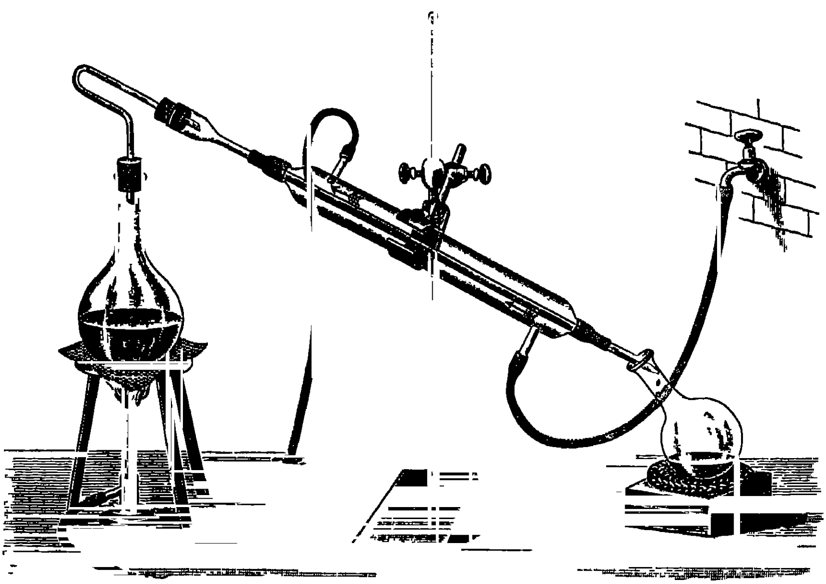


Fig 122
Anordnung des Kuhlers im Destillationsapparat

zu großer Unterschiede im Durchmesser Schwierigkeiten In solchen Fallen hilft man sich mit einer „Allonge“, wie es Fig 123 zeigt

Sollte noch eine Dichtung zwischen Kuhlrohr und Allonge notig sein, so kann sie leicht mit etwas feuchtem Asbest hergestellt werden Selbstverstandlich konnen Allongen, die es in verschiedenen Großen gibt, auch zur Verbindung anderer Apparate dienen

Destillation unter vermindertem Druck und fraktionierte Destillation sind Verfahren, die in der organischen Chemie haufig angewandt werc In der anorganischen Chemie werden wir ihrer nicht bedurfen, weshalb wir auf eine Besprechung in diesem Buche verzichten

Sublimation Was die Destillation fur flussige, das ist die Sublimation fur feste Korper Man verwandelt feste Korper in Damp und verdichtet ihn wieder durch Abkuhlung Wir werden die Sublimation nur sehr selten notig haben und geeignete Anordnungen dazu bei den einzelnen Versuchen besprechen

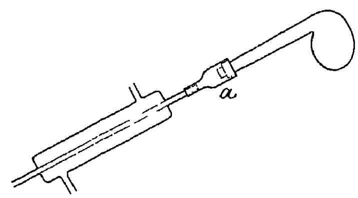
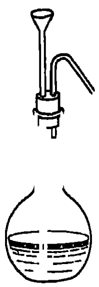


Fig 123
Verbindung einer Retorte mit einem Kuhler durch Allonge a

Krystallisation Einen Korper dazu zu bringen, daß er schon auskrystallisiert, ist gar nicht so leicht, um das zu erreichen, muß man immer daran denken, daß die Krystalle um so schoner werden, je mehr Zeit man ihnen laßt, sich zu bilden, und je langsamer die Abkuhlung der Losung erfolgt, in der sie entstehen sollen Der Vorgang der Krystallisation beruht einfach darauf, daß die meisten Korper sich in der Warme leichter losen als in der Kalte Laßt man also eine warm gesattigte Losung sich abkuhlen, dann scheidet sich eine entsprechende Menge des gelosten Stoffes in Form von Krystallen ab Je langsamer die Verdunstung oder Abkuhlung stattfindet, desto großere Krystalle kann man erhalten Das Haupterfordernis ist wie bei vielen chemischen Arbeiten, so auch hier Geduld Hat man eine sehr verdunnte Losung, die vom Sattigungspunkt [1]) noch weit entfernt ist, so braucht man naturlich nicht diese Mengen des Losungsmittels durch Verdunstenlassen zu entfernen sondern man dampft die Losung so weit ab, bis der Sattigungspunkt beinahe erreicht ist, wodurch man viel Zeit spart Man erkennt den Zeitpunkt an dem die Losung nahezu gesattigt ist, daran, daß sich auf ihr kleinere oder großere plackige Salzhautchen abzuscheiden beginnen wenn dieser Punkt erreicht ist, gießt man die Losung in eine Krystallisierschale und laßt sie ruhig stehen, bis sich genugend Krystalle abgeschieden haben

[1]) Sattigungspunkt ist der Punkt, bei dem die Aufnahmefahigkeit einer Flussigkeit fur weitere Teile des gelosten Stoffes aufhort Bei Erhohung der Temperatur erhoht sich naturlich auch der Sattigungspunkt bei Abkuhlung erniedrigt er sich

Zum Schutz vor Staub kann man das Gefäß mit einem Bogen Filtrierpapier zudecken. Sehr geeignet zu Krystallisierschalen sind die flachen „Entwicklerschalen“ aus Glas oder Porzellan, die man in jedem photographischen Geschaft erhalt. Man gebe acht, daß die Glasgefaße beim Eingießen heißer Lösungen nicht springen, man kann das durch etwas langsames Eingießen sicher vermeiden. Wahrend der Krystallisation sollen die Gefaße moglichst nicht erschüttert werden. Scheiden sich Krystalle nur schwer ab, so kann man haufig eine reichliche Krystallisation dadurch hervorrufen, daß man einen kleinen Krystall desselben Körpers in die Lösung wirft. Man nennt das „die Lösung impfen“. Die Flüssigkeit, die nach dem Auskrystallisieren zuruckbleibt, heißt „Mutterlauge“. Aus ihr kann man durch weiteres Eindampfen haufig noch zum zweitenmal Krystalle erhalten. Wenn Krystalle infolge anhaftender Mutterlauge noch nicht ganz rein sind, löst man sie wieder in möglichst wenig Lösungsmittel auf und laßt zum zweitenmal auskrystallisieren. Dies kann man zum Zweck des Reinigens beliebig oft wiederholen, man nennt es: „umkrystallisieren“.


Fig. 124. Gasentwicklungsflasche.

Entwickeln, Auffangen und Aufbewahren von Gasen. Der einfachste Gasentwicklungsapparat besteht aus einer Kochflasche, einem doppelt durchbohrten Korken, einem Trichterrohr und einem Gasableitungsrohr (Fig. 124.)

Seine Wirkungsweise ist aus der Abbildung ohne weiteres verstandlich. Das Trichterrohr dient zum Einfüllen von Wasser oder Saure und wirkt gleichzeitig als Sicherheitsrohr. Wenn sich nämlich das Gasableitungsrohr einmal verstopft, das Gas also keinen Ausweg hat, so könnte durch den im Innern der Flasche entstehenden Druck leicht das Gefaß zertrümmert, zum mindesten der Stopfen mit den Röhren herausgeschleudert werden. Dies wird durch das Sicherheitsrohr verhindert, denn wenn der Druck in der Flasche wachst, dann wird einfach die in ihr enthaltene Flussigkeit in dem Trichterrohr in die Hohe gepreßt (vgl. die Wirkungsweise der Spritzflasche S. 272) und lauft schließlich uber. Die Flasche wird auf diese Weise schließlich vollstandig entleert, so daß kein weiterer Schaden entstehen kann.

Haufig ist es wunschenswert, Gase in einem regelmaßigen Strom zur Anwendung zu bringen. Dies laßt sich auf verschiedene Weise erreichen. Sehr bequem und viel verwandt ist der Kippsche Gasentwicklungsapparat (Fig. 125.)

Er besteht aus 3 Kugeln A, B und C. An der mittleren Kugel ist in einem Tubus ein Gasableitungsrohr mit Hahn durch einen Stopfen

befestigt. In die Kugel B wird durch diesen Tubus das feste Material (bei Wasserstoff Zink, bei Kohlendioxyd Kreide usw.) gebracht. Es kann nicht in die untere Kugel fallen, weil ihre Mündung durch die von C kommende Röhre r versperrt wird. Bei geöffnetem Hahn h gießt man nun durch C so viel Säure in A, daß sie mit dem festen Material in B in Berührung kommt. Es entwickelt sich nun Gas, das aus B nur durch den Hahn h entweichen kann. Braucht man kein Gas mehr und schließt h, dann wird durch den im Apparat entstehenden Druck die Säure in der langen Röhre hinausgepreßt und sammelt sich in C an. Da jetzt das feste Material nicht mehr mit Säure in Berührung ist, entwickelt sich auch kein Gas mehr. Sobald man den Hahn C wieder öffnet, beginnt das Spiel von neuem. (Der Zwischenraum k zwischen B und A ist so bemessen, daß er zwar nicht festem Material, wohl aber Flüssigkeiten den Durchtritt gestattet.) Dieser Apparat erlaubt also, jederzeit ohne weitere Vorbereitung einen gleichmäßigen Gasstrom zu entnehmen. Denselben Zweck erfüllt ein anderer Apparat, den man sich aus zwei tubulierten Flaschen mit Leichtigkeit selbst machen kann (Fig. 126).

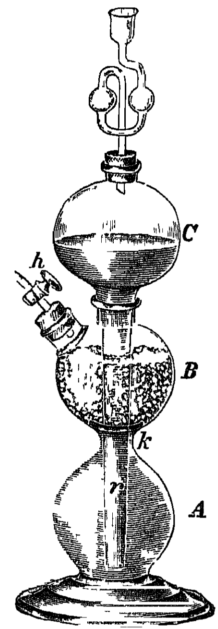


Fig. 125. Kippscher Gasentwicklungsapparat.

Die durch ein Stück Kautschukschlauch mit A verbundene Flasche B enthält die Säure, A zunächst eine Schicht Glasperlen oder Bimssteinstücke, die etwa 2 cm über den Tubus reicht, und darauf das feste Material. Öffnet man den Hahn C, dann fließt Säure von B nach A und die Gasentwicklung beginnt. Schließt man C, dann wird die Säure durch den Gasdruck wieder nach B zurückgedrängt, und die Gasentwicklung hört auf.

Bei dem Austreten aus dem Entwicklungsapparat sind die Gase noch feucht und durch mitgerissene Säuretröpfchen verunreinigt. Man muß sie deshalb vor ihrer Verwendung meist noch waschen und trocknen. Dazu dienen die

Waschflaschen und Trockenröhren. Als Waschflasche kann man jede mit einem doppelt durchbohrten Korken verschlossene oder mit zwei Hälsen versehene (sogen. Woulffsche) Flasche (Fig. 127) verwenden.

Durch das lange Rohr wird das Gas eingeleitet, passiert die in der Flasche befindliche Waschflüssigkeit und tritt durch das kurze Rohr wieder aus. Sehr leicht lassen sich Saugflaschen (siehe S. 261) in Waschflaschen verwandeln. (Fig. 128.)

Bequem sind die Waschflaschen mit eingeschliffenem Stopfen nach Drechsel (Fig. 129.)

Das Trocknen der Gase geschieht in Trockenröhren oder Trockentürmen. Trockenröhren sind U-förmig gebogen (Fig. 130) (weshalb sie auch U-Röhren heißen) und werden mit irgendeinem Trockenmittel wie Chlorcalcium, Natronkalk, Watte usw. gefüllt, an beiden Enden durch einen Stopfen mit eingesetztem Glasrohr geschlossen und in die Gasleitung hinter der Waschflasche eingeschaltet.

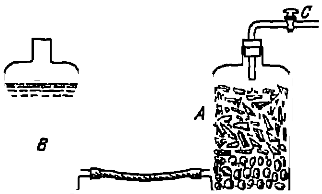


Fig. 126. Apparat zur Entwicklung von Gasen.

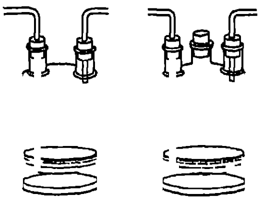


Fig. 127. Woulffsche Flaschen als Waschflaschen hergerichtet.

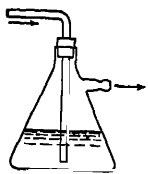


Fig. 128. Waschflasche aus einer Saugflasche.

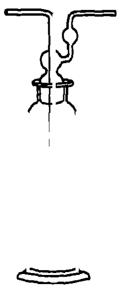


Fig. 129. Waschflasche nach Drechsel.

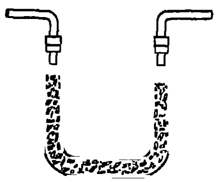


Fig. 130. Trockenrohr.

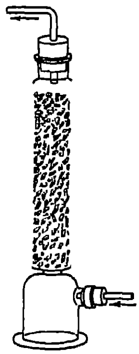


Fig. 131. Trockenturm.

Die Trockentürme (Fig. 131) ermöglichen es, die Gase eine längere Schicht des Trockenmittels durchstreichen zu lassen.

Häufig kann man als Trockenmittel konzentrierte Schwefelsäure verwenden (siehe S. 84). Man braucht dann als Trockenvorrichtung nur eine mit diesem Stoff beschickte Waschflasche einzuschalten.

Sind nun die Gase gereinigt und getrocknet, dann handelt es sich darum, sie aufzufangen und aufzubewahren. Wir verwenden dazu die bereits beschriebenen Standzylinder mit abgeschliffenem Rand. Man läßt das Gasausströmungsrohr in eine mit Wasser gefüllte Schüssel eintauchen, so daß die Gasblasen durch das Wasser aufsteigen. Dann

füllt man einen Zylinder bis zum Rand mit Wasser, deckt eine mattgeschliffene Glasplatte darüber, hält den Zylinder mit der Mündung in die Schüssel unter Wasser und zieht die Platte weg. Das Wasser kann nicht aus dem Zylinder auslaufen, und wenn man ihn nun mit der Mündung über das Gasausströmungsrohr hält, sieht man eine Gasblase nach der andern hochsteigen und sich oben ansammeln. Schließlich ist so alles Wasser aus dem Zylinder verdrängt — d. h. er ist mit dem Gas gefüllt. Man verschließt ihn wieder unter Wasser mit der Milchglasplatte und kann ihn dann herausnehmen und aufrecht hinstellen. Damit man während des Füllens den Zylinder nicht immer mit der Hand über das Gasrohr halten muß, kann man sich in der Schüssel oder Wanne einen in der Mitte durchlochten Holzsteg anbringen, der auf dem Rand des Gefäßes aufliegt und dem Zylinder als Stütze während des Füllens dient. Man erhält so eine „pneumatische Wanne“ (Fig. 132.)

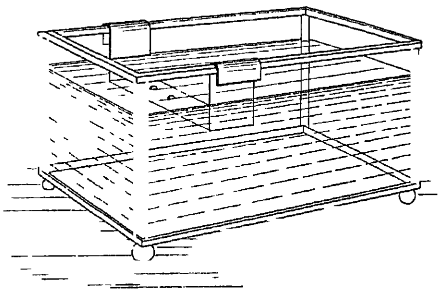


Fig. 132. Pneumatische Wanne.

Auch ein auf den Boden der Schüssel gelegter, mit einem Einschnitt für das Gasrohr versehener Kork, der mit einem Stück Blei beschwert ist, tut dieselben Dienste.

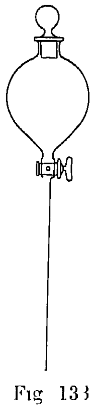


Fig. 133. Tropftrichter.

Will man Gase längere Zeit aufbewahren, so muß man die gefüllten Zylinder entweder mit der Mündung in Wasser stehen lassen oder **Gasometer** verwenden. Es kommen solche aus Glas oder Zinkblech in den Handel. Sie sind ziemlich teuer, und da wir ihrer kaum bedürfen, erwähnen wir sie nur der Vollständigkeit halber.

Es wären schließlich noch einige Worte zu sagen über Gegenstände, die nicht zu ständigem Gebrauch dienen, sondern deren man nur hin und wieder bedarf. Dazu gehören z. B. ein kleiner **Hornlöffel** und ein kleiner **Porzellanlöffel**, um Niederschläge von Filtern zu nehmen, einige **Uhrgläser** verschiedenen Durchmessers und 5 cm **Platindraht**, den man sich in ein Stückchen Glasstab einschmilzt. Diese Gegenstände braucht man zu Versuchen über Flammenfärbungen

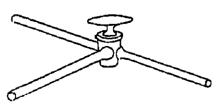


Fig. 134. Dreiweghahn.

Ein Stuckchen dünnes **Platinblech** zu Schmelzversuchen und zur Verwendung als Elektrodenmaterial ist ebenfalls sehr nutzlich

Ein **Tropftrichter** mit Hahn (Fig 133) kann bei der Darstellung verschiedener Praparate sehr gute Dienste leisten, desgleichen ein Dreiweghahn aus Glas (Fig 134) und etliche Quetschhahne (Fig 135), die man sehr oft braucht

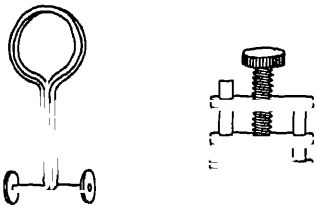


Fig 135
Quetschhähne



Fig 136
Wasserbad

Wasserbader (Fig 136) dienen zum langsamen Erhitzen Am besten sind solche aus Kupfer Wasserbader mit konstantem Niveau, bei denen das verdampfende Wasser selbsttatig ersetzt wird, sind ziemlich teuer

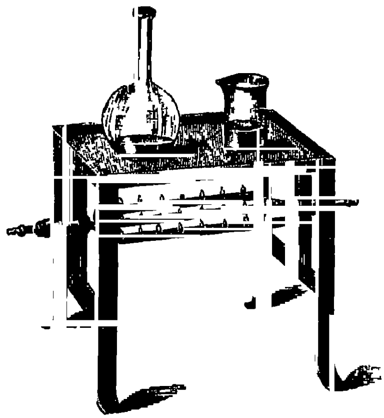


Fig 137
Sandbad

Sandbader lassen eine hohere Erhitzung zu Man stellt sie her, indem man eine Schale aus Eisenblech mit feinkörnigem Sand fullt und die zu erhitzenden Gegenstande auf den Sand setzt. (Fig 137)

Zum Reinigen von Metallteilen halt man sich irgend eines der vielen im Handel befindlichen Metallputzmittel Ein Vorrat an Leinen- und Flanelltuchern und Lappen ist sehr nützlich und wunschenswert Putzlumpen, Abfalleimer (am besten ein großer Steinguttopf, da Metall von Sauren angegriffen wird), Handtuch und Seife vervollstandigen die Einrichtung unseres Laboratoriums

Praktische Winke.

Festsitzende Glasstöpsel an Flaschen lockert man, indem man den Rand des Stöpsels einigemal vorsichtig auf die Tischplatte aufklopft. Sollte das noch nicht helfen, dann erwärmt man den Flaschenhals unter fortwährendem Drehen in der Bunsenflamme (Achtung, daß das Glas nicht springt!), bis er so heiß geworden ist, daß man ihn gerade noch anfassen kann, packt den Stopfen mit einem Tuch und sucht ihn durch Drehen zu lockern, was in den weitaus meisten Fällen gelingt.

Natron- und Kalilauge lösen Glas in geringem Maß auf, weshalb man bei ihrer Aufbewahrung in Flaschen mit eingeschliffenem Stopfen diesen fast regelmäßig mit dem Flaschenhals unlöslich verkittet vorfinden wird. Dagegen hilft nur sorgfältiges Abtrocknen der sich berührenden Schliff-Flächen von Stopfen und Hals nach jedesmaligem Gebrauch, oder Einreiben des Stopfens mit einer Spur Fett oder Vaseline.

Gummischläuche auf Glasröhren zu ziehen sowie Glasröhren in Gummistopfen zu stecken gelingt leicht, wenn man das Ende der Röhre mit Wasser oder verdünnter Seifenlösung benetzt und auch das Ende des Gummischlauchs, das über die Röhre gezogen werden soll, innen etwas anfeuchtet. Wenn Röhren längere Zeit in einem Gummistopfen gesteckt haben, dann klebt er an dem Glas fest und ist nicht mehr loszumachen. In solchen Fällen fährt man mit einem schmalen Federmesser, kleiner Schraubenzieherklinge oder einem ähnlichen Gegenstand zwischen Stopfen und Glaswand rings herum und zieht ihn dann, nachdem man die Röhre benetzt hat, unter drehender Bewegung ab.

Gebogene Röhren in Stopfen zu stecken. Hat man rechtwinklig gebogene Röhren in Stopfen zu stecken, so versuche man das *nicht* in der Art, daß man die Röhre am wagrechten Ende faßt und sie in den Stopfen hineindrückt. Durch die Hebelwirkung bricht sie nämlich fast immer an der Biegungsstelle ab, und man kann sich leicht in die Hand schneiden. Man faßt die Röhre vielmehr einige Zentimeter oberhalb des senkrechten Endes zwischen die drei ersten Finger und dreht dann den Stopfen auf die vorher benetzte Röhre.

Undichte Stopfen. Bei jedem Apparat, bei dem Verbindungen durch durchbohrte Stopfen mit Glasröhren hergestellt sind, prüft man, bevor man ihn in Gebrauch nimmt, ob er luftdicht ist. Man verschließt das eine Ende (bei Gasentwicklungsapparaten also z. B. das Trichterrohr) mit dem Finger und bläst durch ein Stück Gummischlauch in das andere Ende hinein. Wenn der Apparat luftdicht schließt, spürt man deutlich den Widerstand der gepreßten Luft. Sobald man aber

noch Luft durch den Apparat blasen kann, trotzdem das andere Ende mit dem Finger verschlossen ist, dann ist er nicht dicht, und man muß durch Aufgießen von Wasser auf die Stopfen festzustellen suchen, welcher von ihnen nicht ordentlich schließt Man findet das, wenn man wieder in den Apparat bläst, sehr schnell durch das Geräusch der durch das Wasser entweichenden Luftblasen Undichte Stellen kann man, falls ihre Temperatur es zulaßt, mit Plastilin verschmieren, oder man nimmt einen besser passenden Stopfen Alle Glasröhren müssen etwas schwierig durch die Bohrungen in den Korken gehen, sonst schließen sie sicher nicht luftdicht

Füllen von Retorten Beim Füllen von Retorten sei man darauf bedacht, den langen Hals möglichst wenig zu verunreinigen Man vermeidet das, indem man Flüssigkeiten durch ein bis in den Retortenkörper reichendes Trichterrohr, Pulver durch ein ebensolanges zusammengerolltes Blatt Papier einfüllt

Einbringen fester Substanzen in Kochflaschen Hat man größere Stücke, wie z. B Marmor, Zink usw , in Kochflaschen zu bringen, so halte man diese immer schräg und lasse das Material langsam hinabgleiten, wenn man es senkrecht hineinfallen läßt, wird meist der dünne Boden der Gefäße durchgeschlagen

Zurückschlagen von Bunsenflammen Wenn man eine Bunsenflamme klein dreht, dann schlägt sie häufig durch das Brennerrohr zurück und brennt an der inneren Gasausströmöffnung weiter Man dreht dann den Gashahn wieder ganz auf und führt mit der Schmalseite der Hand einen kurzen, hackenden Schlag auf den Gasschlauch, worauf die Flamme wieder richtig brennt Wenn man auf das Brennerrohr eine kleine Kappe aus engmaschigem Drahtnetz setzt, tritt das Zurückschlagen wesentlich seltener auf

Einsetzen von Filtern in Trichter. Nachdem das Filter befeuchtet ist (siehe S 271), presse man es überall gut an die Trichterwand an, damit keine Luft zwischen Trichter und Papier mitgesaugt werden kann



Fig 138. Trichter mit gebogenem Rohr.

Zu langsames Filtrieren Filtriert eine Flüssigkeit zu langsam, so setzt man an das Trichterrohr noch ein Stück Glasrohr an oder verwendet einen Trichter mit gebogenem Rohr (Fig 133.)

Trübes Filtrat Bei sehr feinpulverigen Niederschlägen kommt es bisweilen vor, daß sie nicht vollständig vom Filter zurückgehalten werden, sondern zum Teil mit durchlaufen und das Filtrat trüben. Häufig hilft Kochen der Flüssigkeit, da dadurch die Niederschläge grobkörniger werden, oder nochmaliges Filtrieren durch das gleiche Filter, dessen Poren durch die bei der ersten Filtration zurückge-

bliebenen Niederschlagsmengen verstopft sind. Nützt das alles nichts, dann verwende man ein „Filter zu quantitativen Analysen aus gehärtetem Papier“, das auch die feinsten Niederschläge zurückhält. In Fällen, in denen es nur darauf ankommt, das Filtrat, nicht auch den Niederschlag, rein zu erhalten, kann man auch die Poren des Filters durch einen Niederschlag von Bariumsulfat verstopfen. Man gießt in das Filter eine entsprechende Menge heißer Chlorbariumlösung, fügt schnell ein paar Tropfen Schwefelsäure zu, läßt ablaufen und wäscht sehr gründlich aus. Ein so vorbereitetes Filter läßt ebenfalls keine Niederschläge mehr durch. *Alle Flüssigkeiten filtrieren in der Wärme rascher als in der Kälte.*

Auswaschen von Niederschlägen. Es ist vorteilhafter, einen Niederschlag mehrmals mit wenig als einmal mit viel Wasser auszuwaschen.

Ablösen von an dem Filter haftenden Niederschlägen. Größere Niederschlagsmengen nimmt man mit dem Horn- oder Porzellanlöffel ab. Um auch kleinere Mengen noch zu gewinnen, verfährt man folgendermaßen: Man klatscht das Filter mit der Niederschlagsseite auf ein etwas größeres Uhrglas (oder eine Abdampfschale), preßt es fest an und trocknet die Rückseite mit einem Stück Filtrierpapier gut ab. Dann zieht man das Filter ab, worauf der Niederschlag fest auf dem Uhrglas haftet.

Waschflaschen für Gase fülle man nur so weit mit Waschflüssigkeit, daß das Rohr höchstens 2 cm tief eintaucht, weil sonst häufig der Gasdruck nicht ausreichend ist, den Flüssigkeitsdruck zu überwinden. Dies ist besonders bei der Füllung von Trockenflaschen mit Schwefelsäure zu beachten, da sie nahezu doppelt so schwer ist als Wasser. Die Länge der Sicherheitsrohre am Gasentwicklungsapparat muß mindestens gleich sein der Länge der Summe aller in Flüssigkeiten eintauchenden Röhrenstücke von Wasch- und Trockenflaschen, da sonst die Flüssigkeit in der Sicherheitsrohre übersteigt! Bei Verwendung von Schwefelsäure ist die doppelte Länge des eintauchenden Stückes in Rechnung zu setzen, gleicher Durchmesser der Röhren ist immer vorausgesetzt.

Regeln für alle Versuche.

Man stelle keinen Versuch an, ehe man sich vollständig über ihn klar ist. Die Anleitung lese man also genau durch und suche auch durch Nachlesen der entsprechenden Stellen aus dem ersten Teil, auf die immer verwiesen ist, vollständige theoretische Klarheit zu gewinnen. Nur wenn man genau weiß, was man will, und was bei dem Versuch vor sich gehen muß, wird man imstande sein, mit Erfolg zu experi-

mentieren. Jeder hier beschriebene Versuch gelingt sicher, wenn er richtig gemacht wird. Sollte einmal etwas mißlingen, so verliere man nicht die Geduld, sondern überlege, wo ein Fehler in der Versuchsanordnung stecken könnte, und wie dem abzuhelfen ist. Den mißlungenen Versuch ohne jede Überlegung einfach noch einmal genau so zu wiederholen, hat gar keinen Sinn. Bei schwierigen Versuchen ist immer auf die häufigsten Fehlerquellen hingewiesen.

Man sehe darauf, daß Apparate nicht nur richtig, sondern auch schön zusamengestellt werden. Auf die Ästhetik in der Chemie wird leider häufig noch viel zu wenig Wert gelegt, also keine schlecht gebogenen Glasröhren, schief eingesetzte Korke, beschmutzte Glasgefäße usw. verwenden! Die geringe Mühe, die man auf Ordnung und Sauberkeit verwendet, lohnt sich reichlich durch die ungleich größere Befriedigung, die man beim Anblick eines schön zusammengestellten Apparates empfindet, außerdem erleichtert es auch die Übersicht und damit das Experimentieren.

Stets arbeite man so, als ob es auf jedes Gramm der verwendeten Materialien ankäme, wie es bei quantitativen Analysen ja wirklich der Fall ist, bei denen es sich nicht nur um Gramme, sondern sogar um zehntausendstel Gramme handeln kann! Man gewöhnt sich dadurch von vornherein an sauberes Arbeiten, lernt, nichts zu verspritzen oder zu verschütten, und diese Fähigkeit, genau zu arbeiten, ist äußerst wertvoll.

Bei keinem Versuch darf man unvorsichtig sein. Auch der harmloseste chemische Vorgang kann gefährlich werden, wenn er nicht mit Umsicht überwacht wird! Ganz besondere Vorsicht aber ist bei den Versuchen nötig, bei denen noch einmal besonders dazu ermahnt ist! Mit einem Sternchen bezeichnete Versuche sind nur der Vollständigkeit wegen erwähnt und dürfen auf gar keinen Fall allein, höchstens bei Anwesenheit einer älteren, erfahrenen Person, angestellt werden!! (Vgl. auch das über den Umgang mit Giften Gesagte.)

Versuche zum ersten Vortrag.

(Seite 1 bis Seite 10.)

Um sich den Unterschied zwischen einem physikalischen und einem chemischen Vorgang vor Augen zu führen, kann man verschiedene Versuche anstellen.

Versuch 1. Man nimmt ein Stückchen Platindraht in eine Draht- oder Tiegelzange und glüht es in der Bunsenflamme. Nach dem Erkalten ist der Draht unverändert — der Vorgang war also physikalisch. Stellt man den gleichen Versuch mit einem Stück Magnesiumdraht an, dann verbrennt er zu Magnesiumoxyd: chemischer Vorgang.

Etwas eleganter kann man den Versuch ausführen, wenn man im Besitz einer kleinen Akkumulatorenbatterie ist. Man spannt dann einen dünnen Platin- oder Eisendraht straff zwischen zwei Nägel, die man in etwa 10 cm Entfernung voneinander in ein Holzbrettchen geschlagen hat. Wenn man dann die Nägel mit den Polen der parallel geschalteten Batterie verbindet, kommt der Draht zum Glühen und wird durch die Wärme so stark ausgedehnt, daß er sich zwischen den Nägeln merklich senkt. Sobald man den Strom unterbricht, zieht er sich wieder straff. Man hat also bei dieser Versuchsanordnung Gelegenheit, zwei physikalische Erscheinungen zu beobachten: das Ausstrahlen von Licht oberhalb einer gewissen Temperatur des erhitzten Körpers und die Ausdehnung durch Wärme.

Versuch 2. Man löse in 10 ccm Wasser eine Messerspitze Kalialaun. Man erhält eine klare Lösung, aus der man vollkommen unveränderten Alaun wiedergewinnen kann, wenn man sie in einer Abdampfschale aus Porzellan zur Trockne dampft. In einem Becherglas voll Wasser versuche man darauf eine Messerspitze Antimonchlorid zu lösen. Sobald dieser Körper mit Wasser in Berührung kommt, trübt es sich vollständig, und man erhält beim Abdampfen eine ganz andere, amorphe, weiße Substanz.

Versuch 3. Man setze einen mit Balmainscher Leuchtfarbe präparierten Gegenstand (Zündholzbehälter, die im Dunkeln leuchten) einige Zeit dem Sonnenlicht aus und bringe ihn dann in einen dunkeln Raum, die Farbe wird mit bläulichem Lichte leuchten, aber sonst nicht verändert sein. Denselben Versuch wiederhole man mit etwas Chlorsilber (z. B. einem Blatt gewöhnlichem Kopierpapier für Photographie). Das weiße Chlorsilber leuchtet nicht im Dunkeln, dagegen ist es durch die Belichtung in einen vollkommen anderen, schwarzgrünen Körper verwandelt worden. —

Die Undurchdringbarkeit der Materie läßt sich sehr schön durch den bereits im Vortrag beschriebenen Versuch zeigen.

Versuch 4. Man befestigt an einen Trichter ein Stück Gummischlauch, das an seinem Ende eine zu einer Spitze ausgezogene Glasröhre trägt. (Siehe Fig. 1.) Man klemmt die Röhre so in ein Stativ, daß sich ihre Mündung knapp vor der inneren Gasausströmöffnung eines Bunsenbrenners befindet, dessen Brennerrohr man abgeschraubt hat. Dann reguliert man den Gaszufluß so, daß man eine höchstens 2 cm hohe Flamme erhält. Der Schlauch zwischen Trichter und Röhre wird durch einen Quetschhahn verschlossen und der Trichter umgekehrt in ein Gefäß mit Wasser getaucht, wodurch die in ihm enthaltene Luft zusammengepreßt wird. Öffnet man den Quetschhahn, dann

strömt sie mit Gewalt aus der Glasröhre aus und bringt die Flamme zum Verlöschen (nicht vergessen, den Gashahn wieder zu schließen!)

Versuch 5. Man setze einen Trichter mit Hilfe eines durchbohrten Stopfens luftdicht auf eine Kochflasche und versuche, Wasser in die Flasche zu gießen Da die eingesperrte Luft nicht entweichen kann, kann auch kein Wasser in die Flasche gelangen Sobald man den Stopfen etwas lüftet, fließt Wasser in die Flasche, und man hört die eingeschlossen gewesene Luft zwischen Stopfen und Flaschenhals entweichen. —

Daß alle Körper gleich schnell fallen — ohne Rücksicht auf ihr Gewicht —, laßt sich am schönsten mit einer luftleeren Glasröhre zeigen, in der eine Flaumfeder und eine Bleikugel eingeschlossen ist Sehr einfach kann man aber auch den Widerstand der Luft folgendermaßen unschadlich machen

Versuch 6. Auf eine möglichst große Münze legt man eine Scheibe aus Papier, deren Durchmesser um einige Millimeter kleiner ist als der der Munze Dann laßt man die Münze wagerecht aus einiger Höhe herunterfallen und wird die merkwurdige Beobachtung machen, daß die Papierscheibe genau so schnell fallt wie die schwere Munze, da durch den Fall des Metallstücks hinter ihm momentan ein luftleerer Raum entsteht, das Papier also nicht durch den Widerstand der Luft im Fall aufgehalten wird

Bestimmung des spezifischen Gewichts

Versuch 7. Man nehme einen Gegenstand aus Metall (z B einen Schlüssel) und bestimme sein Gewicht Es sei 40 g Dann binde man ihn an einen Faden und tauche ihn vollstandig in ein bis zum Rand mit Wasser gefülltes und in einem leeren Becherglas stehendes Gefaß Er verdrangt eine gewisse Menge Wasser, die in das Becherglas überlauft. Man mißt dann mit einer Mensur, wieviel Kubikzentimeter Wasser verdrangt worden sind Die Anzahl der verdrangten Kubikzentimeter ist gleich dem Volumen des eingetauchten Korpers Sie sei 8 ccm Dann hat also unser Schlussel ein Volumen von 8 ccm, mit anderen Worten 8 ccm des Stoffes, aus dem er besteht, wiegen 40 g Dann wiegt 1 ccm $\frac{40}{8} = 5$ g, das heißt der Stoff ist fünfmal schwerer als Wasser, sein spez Gew ist also 5

Versuch 8. Eine 100 ccm fassende Mensur wird auf der Wage ins Gleichgewicht gebracht und dann mit 100 ccm Wasser gefullt. Darauf uberzeugt man sich, daß auf der andern Seite 100 g zugelegt werden müssen, um wieder Gleichgewicht herzustellen, 100 ccm Wasser wiegen also 100 g Nun fulle man die Mensur anstatt mit Wasser mit

absolutem Alkohol. Um nun das Gleichgewicht wieder herzustellen, wird man nicht 100 g brauchen, sondern nur etwa 80 g. Alkohol ist also leichter als Wasser, sein spez. Gew., da 100 ccm 80 g wiegen, 0,8. Wurde man die Mensur mit Quecksilber fullen, so mußte man uber ein Kilogramm (1365 g) zulegen, um das Gleichgewicht wieder herzustellen. Das spez. Gew. des Quecksilbers ist demnach 13,65. —

Das spez. Gew. eines Korpers laßt sich auch mit Hilfe seines Auftriebs in Wasser bestimmen. Die Große des Auftriebs wird gemessen durch die Verminderung des Zugs, die beim Eintauchen des an einem Wagebalken hangenden Korpers in Wasser eintritt. Diese Verminderung des Zugs (= Gewichts, siehe S. 3) laßt sich mit der Wage naturlich nach Grammen bestimmen. Nach dem Archimedesschen Prinzip verliert jeder in Wasser eintauchende Korper so viel an seinem Gewicht, als die von ihm verdrangte Wassermenge wiegt. Ein Korper, der beim Eintauchen in Wasser um 10 g leichter wird, verdrangt also auch 10 g = 10 ccm Wasser, d. h. sein Volumen betragt 10 ccm.

Versuch 9. Man hangt einen Schlussel oder sonst einen geeigneten Metallgegenstand mittels eines Fadens an eine Wage und bestimmt sein Gewicht. Darauf laßt man ihn vollstandig in Wasser eintauchen, worauf man finden wird, daß er leichter geworden ist; man muß einige Gewichte von der Wagschale nehmen, um das Gleichgewicht wieder herzustellen (Fig. 139). Die Summe der weggenommenen Gewichte gibt den Gewichtsverlust des eingetauchten Korpers und damit sein Volumen. Wog der Korper 35 g vor und 30 g nach dem Eintauchen, betrug also der Gewichtsverlust 5 g, so ist sein spez. Gew. $\frac{35}{5} = 7$. —

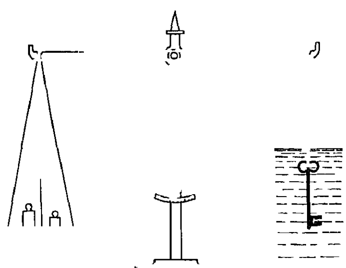


Fig. 139.
Bestimmung des spez. Gewichts.

Ein Korper wird dann in einer Flussigkeit schweben, wenn er eine Flussigkeitsmenge verdrangt, deren Gewicht so groß ist wie sein eigenes. Er braucht also, um zu schweben, von einer spezifisch schwereren Flussigkeit nur ein kleineres Volumen zu verdrangen als von einer spezifisch leichten. Ein 100 g schwerer Korper mußte also z. B., um in Wasser zu schweben 100 ccm verdrangen, um in Schwefelsaure (spez. Gew. 1,8) zu schweben, dagegen nur etwa 55 ccm (denn 55 ccm Schwefelsaure wiegen so viel wie 100 ccm Wasser, namlich 100 g); bei Alkohol (spez. Gew. 0,8) wurde er dagegen 125 ccm verdrangen mussen. Daraus folgt, daß ein schwebender Korper in spezifisch leichten

Flussigkeiten tiefer einsinken muß als in spezifisch schweren. Auf diese Überlegung gründet sich das araometrische Verfahren zur Bestimmung des spezifischen Gewichts von Flüssigkeiten

Versuch 10. Ein Reagenzglas wird soweit mit Schrot oder Sand gefüllt, daß es in Wasser gerade bis an den oberen Rand einsinkt. (Fig 140) Man hat damit ein „Aräometer für schwere Flussigkeiten" hergestellt Da das spezifische Gewicht des Wassers gleich 1 gesetzt wird, bezeichnen wir die Stelle, bis zu der das Reagenzglas in Wasser einsinkt, mit Eins Nun bringen wir unser Araometer in einen kleinen Standzylinder, der mit konzentrierter Schwefelsaure gefullt ist, und werden finden, daß es hier nur etwa bis zur Halfte einsinkt. Diese Stelle wird mit 1,8 bezeichnet Dazwischenliegende Punkte findet man durch Verwendung anderer Flüssigkeiten von entsprechendem spez Gew Wenn man das Aräometer aufheben will, wird es naturlich durch einen Korken verschlossen, damit kein Schrot herausfallt Araometer fur leichte Flüssigkeiten stellt man auf ganz ahnliche Weise her man fullt so viel Schrot in ein Reagenzglas, daß es in Wasser gerade eben aufrecht schwimmt, und stellt sich dann mittels geeigneter Flüssigkeiten (Öl, Alkohol, Ammoniak, Ather), deren spez Gew man aus einer Tabelle ersieht, die Skala her Eine solche Skala, die nicht berechnet, sondern durch Versuche festgestellt wird, heißt eine empirische Skala Anstatt sie direkt nach spez Gewichten zu teilen, kann man sie z B auch in Prozente einteilen, wie es bei Araometern fur verdünnten Alkohol der Fall ist, bei denen jeder Teilstrich einen bestimmten Prozentgehalt an absolutem Alkohol anzeigt. Die Konzentration von Schwefelsaure findet man oft noch nach „Baumégraden" angegeben, was ebenfalls eine (veraltete) Aräometereinteilung ist

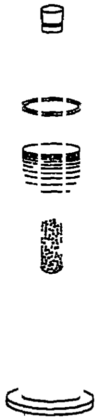


Fig. 140. Araometer.

Versuche mit Sauerstoff

Sauerstoff kann durch Zerlegung sauerstoffhaltiger Körper durch Hitze oder Elektrizitat gewonnen werden In allen Fallen, in denen es sich darum handelt, größere Sauerstoffmengen zu gewinnen, verwendet man das chlorsaure Kalium als Ausgangsmaterial, weil dieses Verfahren das ausgiebigste und billigste ist

Versuch 11. Man vermische 10 g Kaliumchlorat mit 5 g reinem (!!) pulverisiertem Braunstein und gebe das Gemisch in eine Kochflasche, die so groß ist, daß sie nur zu $\frac{1}{3}$ gefullt wird Man setzt einen Stopfen mit Gasableitungsrohr auf und erhitzt sehr allmahlich mit der Bunsenflamme auf dem Drahtnetz auf

Asbest oder auf dem Sandbad (Fig. 141.). Das Kaliumchlorat beginnt zu schmelzen und aufzuschäumen, und nachdem die Luft aus dem Apparat verdrängt ist, kann man den entweichenden Sauerstoff in Zylindern auffangen. Wenn das Aufschäumen zu lebhaft wird, mäßigt man die Hitze etwas. Will man die Gasentwicklung unterbrechen, so zieht man zuerst das Gasableitungsrohr aus dem Wasser der pneumatischen Wanne und nimmt dann die Flamme weg, andernfalls würde Wasser durch das Gasrohr in die heiße Kochflasche zurückgesaugt werden und diese zertrümmern.

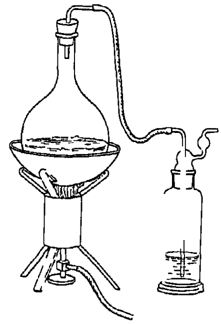


Fig. 141. Darstellung von Sauerstoff aus Kaliumchlorat.

Der Braunstein, der zu dem Versuch verwandt wird, darf nicht mit Staub oder anderen fremden Stoffen verunreinigt sein, da sonst heftige Explosionen vorkommen können. Aus demselben Grund darf das Kaliumchlorat nicht mit Mörser mit anderen Substanzen gemengt werden, sondern ausschließlich auf einem Blatt Papier durch Reiben mit dem Finger oder einer Federfahne. (Vgl. Vers. 140.)

Versuch 12 (siehe S. 62). Man bringe in eine mit Gasableitungsrohr versehene Kochflasche 50 g frischen Chlorkalk und übergieße ihn mit 165 ccm käuflichem Wasserstoffsuperoxyd (3 %). Sofort beginnt eine lebhafte Entwicklung von Sauerstoff. Um die Gasentwicklung möglichst gleichmäßig zu machen, kann man dem Wasserstoffsuperoxyd noch 10 ccm verdünnte Salzsäure zusetzen. Da der auf diese Weise dargestellte Sauerstoff häufig noch durch etwas Chlor und Kohlensäure verunreinigt ist, schaltet man eine Waschflasche ein, die mit mäßig starker Kalilauge beschickt ist. —

Sehr bequem läßt sich Sauerstoff durch Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd oder Baryumsuperoxyd mit rotem Blutlaugensalz gewinnen (Verfahren nach Kassner.) Die Reaktionen die sich dabei abspielen, sind sehr komplizierter Natur, und es hat für uns keinen Wert, uns näher mit ihnen zu befassen.

Versuch 13. Man stellt sich einen aus Kochflasche, Trichterrohr und Gasableitungsrohr bestehenden Gasentwicklungsapparat zusammen und bringt in die Flasche eine Lösung von 80 g rotem Blutlaugensalz in 150 ccm gewöhnlichem Wasserstoffsuperoxyd (3 %). Sobald man durch das Trichterrohr langsam verdünnte Kalilauge zugibt, beginnt die Entwicklung von Sauerstoff.

Versuch 14. Man mische 10 g Baryumsuperoxyd mit 25 g rotem Blutlaugensalz und übergieße das gepulverte Gemisch in dem auch zum

vorigen Versuch benutzten Apparat mit Wasser, worauf sich sofort Sauerstoff entwickelt.

Ein Versuch von nur historischem Interesse ist folgender:

Versuch 15 (siehe S. 182). In einem Reagenzglas erhitze man 5 g rotes Quecksilberoxyd. Nach einiger Zeit setzen sich an den kälteren Teilen des Glases Tröpfchen von metallischem Quecksilber an, und ein glimmender Span, den man in das Reagenzglas hält, zeigt die Gegenwart von Sauerstoff an. Dieser Versuch ist ein schöner Beweis für die Zerlegung eines Körpers in seine Elemente durch den Einfluß der Wärme. Außerdem ist er dadurch berühmt, daß Priestley 1774 durch ihn den Sauerstoff entdeckte.

Schließlich sei noch ein Verfahren erwähnt, um Sauerstoff bequem im Kippschen Apparat darstellen zu können.

Versuch 16. (Sauerstoffdarstellung nach Erdmann.) In die mittlere Kugel des Kippschen Apparates wird eine Lage Bimssteinstücke gebracht, auf die man eine Schicht großer Krystalle von Kaliumdichromat legt. Dann füllt man den Apparat so weit mit einem völlig erkalteten Gemisch aus gewöhnlichem Wasserstoffsuperoxyd und konzentrierter Schwefelsäure (150 ccm Säure auf 1 Liter Wasserstoffsuperoxyd), daß das Kaliumdichromat gerade von ihm bedeckt wird. Man erhält auf diese Weise einen sehr gleichmäßigen Sauerstoffstrom.

Verbrennungsversuche

Man fülle mehrere Zylinder mit Sauerstoff und stelle folgende Versuche an:

Versuch 17. Ein glimmender Holzspan, in Sauerstoff gebracht, flammt sofort auf und verbrennt mit heller Flamme.

Versuch 18. In einem Verbrennungslöffel entzündet man etwas Schwefelblumen und senkt ihn rasch in einen mit Sauerstoff gefüllten Zylinder. Der Schwefel verbrennt mit glänzend hellblauer Flamme.

Versuch 19. Ein erbsengroßes Stückchen Phosphor (Vorsicht!! Über die Behandlung von Phosphor siehe S. 380) wird in einen Verbrennungslöffel gelegt, in einen großen Zylinder mit Sauerstoff gesenkt und durch Berühren mit einem heißen Draht entzündet. Der Phosphor verbrennt mit blendend weißem Licht unter Entwicklung dichter Rauchwolken.

Versuch 20. An einer dünnen Uhrfeder, die an einer Pappdeckelscheibe hängt, befestigt man ein Stückchen Zunder und senkt das Ganze, nachdem man den Zunder zum Glimmen gebracht hat, in Sauerstoff. Die Uhrfeder verbrennt unter lebhaftem Funkensprühen. Um die Uhrfeder zu einer Spirale formen zu können, muß man sie vorher aus-

gluhen Damit durch das umherspritzende weißgluhende Eisen nicht der Zylinder zersprengt werde, tut man gut, eine etwa 1 ccm hohe Wasserschicht in ihm zu lassen

Was wird aus den verbrennenden Korpern?

Versuch 21. Auf einer Schussel voll Wasser lasse man ein kleines Porzellannapfchen (wie man sie haufig in Farbenkasten hat) schwimmen, in dem etwas Schwefelblumen brennen Über das Napfchen wird schnell ein mit Sauerstoff gefullter Zylinder gestuizt, so daß er sich mit seiner Mundung unter Wasser befindet Der Schwefel brennt sofort viel lebhafter, und das Wasser wird aus der Schussel in den Zylinder gesogen — ein Beweis, daß bei der Verbrennung Sauerstoff verbraucht wird, sich mithin eine Sauerstoffverbindung des verbrennenden Korpers gebildet haben muß

Versuch 22. In einen Zylinder, in dem man Schwefel in Sauerstoff verbrannt hat, werden 10 ccm Wasser gegossen Man verschließt die Mundung des Zylinders mit dem Ballen der Hand und schuttelt kraftig um Daran, daß die Hand fest an den Zylinder angesaugt wird, stellt man fest, daß in ihm ein luftverdunnter Raum entstanden ist Es muß sich also das Gas im Zylinder zum Teil gelost haben Die Losung riecht stechend und rotet blaues Lackmuspapier (siehe S 10) schweflige Saure

Versuch 23. Man verbrenne ein kleines Stuckchen Holzkohle in Sauerstoff, verschließe nach dem Erloschen der Kohle den Zylinder mit einer Glasplatte, gebe etwas Wasser zu, das durch ein paar Tropfen Lackmustinktur blau gefarbt ist, und schuttle um Die Lackmuslosung wird gerotet Nun gebe man einige ccm Kalkwasser in den Zylinder und schuttle wieder um die Losung trubt sich, und es fallt ein weißer Niederschlag aus Damit ist das Vorhandensein von Kohlensaure in dem Zylinder bewiesen

Versuch 24. Der Inhalt des Zylinders, in dem man den Holzspan verbrannt hatte, wird ebenfalls mit Lackmustinktur und Kalkwasser untersucht Wir erhalten das gleiche Resultat wie im vorigen Versuch Da auch hier bei der Verbrennung Kohlensaure entstanden ist, folgern wir, daß im Holz Kohlenstoff vorhanden sein muß, der sich bei der Verbrennung mit dem Sauerstoff (und Wasser, siehe S 9) zu Kohlensaure verbunden hat

Versuch 25 In den Zylinder, in dem der Phosphor verbrannt wurde, gibt man ebenfalls etwas Wasser und Lackmustinktur Die Losung wird rot, also ist eine Saure entstanden Phosphorsaure

Versuch 26 Man verbrenne ein Stuck Magnesiumdraht in Sauerstoff und untersuche den Ruckstand mit Wasser und Lackmustinktur

Die Lösung rötet sich nicht, wenn man aber etwas von dem entstandenen weißen Oxyd des Magnesiums auf feuchtes rotes Lackmuspapier druckt, dann wird es etwas gebläut Es ist also durch die Verbrennung eine schwache Base entstanden. Noch sicherer kann man dies durch den

Versuch 27 zeigen. Ein erbsengroßes Stuck Natriummetall (Vorsicht! Behandlung von Natrium siehe S 422 Bei dem Versuch Schutzbrille aufsetzen und Hande durch Handschuhe schützen!) wird in einen Verbrennungslöffel gelegt und in einen Zylinder mit Sauerstoff gesenkt. Man berührt dann das Metallstuckchen mit einem Draht, an dem ein kleiner Wassertropfen hangt, worauf es sofort zu brennen beginnt. Nach dem Erlöschen spult man den Ruckstand aus dem Verbrennungslöffel mit 10 ccm Wasser in den Zylinder und gibt einige Tropfen roter Lackmustinktur zu (hergestellt aus blauer, zu der man einen Tropfen verdunnte Schwefelsaure gefugt hat) Die Lösung wird intensiv blau Es ist also durch die Verbrennung des Natriums eine starke Base entstanden —

Leider gelingt es nur mit sehr komplizierten Apparaten, zu zeigen, daß die sauren bzw basischen Eigenschaften eines Oxyds erst bei Anwesenheit von Wasser entstehen. Bei den Saureanhydriden ist es für uns überhaupt unmöglich, dagegen können wir mit einem basenbildenden Oxyd folgenden Versuch anstellen

Versuch 28. Man drücke etwas vollkommen trockenes Calciumoxyd (gebrannten Kalk), das man sich kaufen oder durch Verbrennen eines Stückchens Calciummetall in Sauerstoff oder durch langeres, lebhaftes Erhitzen eines Stuckchens Kreide (5 Minuten in der Geblaselampe) herstellen kann, auf ebenfalls vollkommen trocknes rotes Lackmuspapier Es wird nicht verandert Nun spritze man aus der Spritzflasche einen Tropfen Wasser auf das Papier, so daß es an der Stelle, auf der das Oxyd liegt, feucht wird. Sofort wird das Papier blau Es ist also aus der Vereinigung eines basenbildenden Oxyds mit Wasser eine Base entstanden.

Wir ziehen aus den eben beschriebenen Versuchen folgende Schlusse: Jeder verbrennende Körper verbindet sich mit Sauerstoff Dabei entstehen „Oxyde", die — je nach der Natur des verbrannten Korpers — mit Wasser entweder Sauren oder Basen geben — Da ein Körper sich beim Verbrennen mit Sauerstoff verbindet, muß sein Gewicht zunehmen Dies laßt sich auf verschiedene Weise zeigen

Versuch 29. An eine Wage wird ein gewöhnlicher Hufeisenmagnet gehangt, der zwischen seinen Polen Eisenfeilspane tragt (Fig 142), danach wird die Wage ins Gleichgewicht gebracht („tariert")

Durch vorsichtiges Erwarmen mit der Bunsenflamme oxydiert man die Eisenspane zu Eisenoxyd, und nach einiger Zeit wird das Sinken

der Wagschale, an der der Magnet hängt, deutlich die Gewichtszunahme zeigen. —

Daß nicht nur bei der langsamen, sondern auch bei der unter Lichtentwicklung verlaufenden gewöhnlichen Verbrennung eine Gewichtszunahme stattfindet, läßt sich schon auf folgende Weise zeigen.

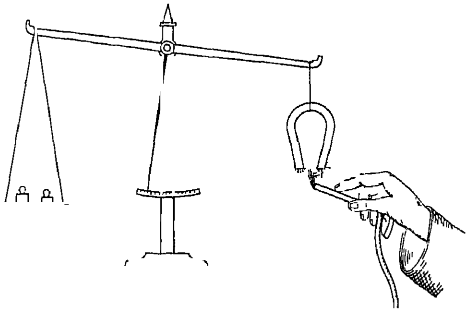


Fig. 142.
Gewichtszunahme verbrennenden Eisenpulvers.

Versuch 30. Es soll die Gewichtszunahme bei dem Verbrennen einer Kerze festgestellt werden. Da die entstehenden Verbrennungsprodukte (Kohlendioxyd und Wasserdampf) gasförmig sind, müssen sie durch geeignete Mittel festgehalten und zur Wägung gebracht werden. Ein entsprechend hoher, 8—10 cm weiter Glaszylinder (Zylinder von Auerbrennern) wird in 1/3 seiner Höhe mit einem Netz aus starkem Draht geschlossen. (Man nimmt den Durchmesser des Netzes etwas zu groß und biegt den Rand nach unten um, wodurch es sicher hält.) Auf das Netz wird erst eine Schicht aus 2 cm großen Stücken gebrannten Kalks gelegt, der Rest des Zylinders wird mit ebenso großen Natriumhydroxydbrocken angefüllt. Am unteren Ende bringt man mit Hilfe zweier übers Kreuz gespannter Drahte und eines am Kreuzungspunkt aufgelöteten Lichthülschens ein Stückchen Wachskerze an; die Kerze darf nur so lang sein, daß die Flamme 2 cm unterhalb des Drahtnetzes aufhört. Am oberen Ende des Zylinders wird ein Drahtbügel befestigt, um ihn an der Wage aufhängen zu können. (Fig. 143.) Die Wagschalen werden dann mit gleichgroßen Scheiben aus Pappdeckel bedeckt, an die eine Seite der Zylinder gehängt, auf die andere Schale, um den Versuch noch

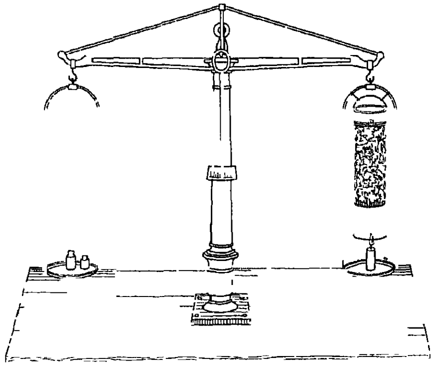


Fig. 143.
Gewichtszunahme einer verbrennenden Kerze.

anschaulicher zu machen, ein gleichlanges Stuck Kerze gestellt und durch aufgelegte Gewichte genau tariert

Nun entzundet man die Kerze im Zylinder, und trotzdem sie stetig weiter abbrennt, also scheinbar weniger wird, sinkt doch die Wage auf der Seite der brennenden Kerze immer tiefer Dies ist ein sehr schöner und lehrreicher Versuch

Versuche zum zweiten Vortrag.

(S 10 bis S. 18)

Zur Veranschaulichung der Neutralisation einer Base durch eine Saure dient folgender Versuch

Versuch 31. (Siehe S 10) Man gebe 20 ccm verdunnter Natronlauge in ein Becherglas und farbe sie durch ein paar Tropfen Lackmustinktur deutlich blau Aus einer Bürette oder Pipette fugt man dann unter Umrühren so lange verdunnte Salzsaure zu, bis die Farbe der Lösung eben nach rot umschlagen will Man gibt das Gemisch in eine Abdampfschale und dampft so weit ein, bis sich auf der Oberflache ein Salzhautchen zu bilden beginnt Dann stellt man zur Krystallisation hin und kann die entstandenen wurfelförmigen Krystalle noch durch Umkrystallisieren reinigen Sie bestehen aus Natriumchlorid (Kochsalz).

Atom- und Molekulargewicht Stöchiometrische Rechnungen Maßanalyse (siehe S 12 ff)

Ein bekannter Versuch, um sich den Unterschied zwischen mechanischem Gemenge und chemischer Verbindung vor Augen zu führen, ist der schon im Vortrag erwahnte

Versuch 32. (Siehe S 12) Man mische 3 g Schwefelblumen mit 5 g Eisenfeilspanen und fulle 5 g des Gemenges in ein Reagenzglas Man überzeugt sich zunachst, daß durch einen Magneten das Eisen leicht vom Schwefel zu trennen ist, und erwarmt dann den Inhalt des Reagenzglases in der Bunsenflamme bis die Masse ins Gluhen kommt, wartet ruhig den Ablauf der Reaktion ab und zerschlagt dann das Glas Es ist ein schwarzer, unmagnetischer, fester Korper — Schwefeleisen — entstanden, der weder mit Schwefel noch Eisen irgendetwas gemein hat. Ein Atom Eisen hat sich mit einem Atom Schwefel zu einem Molekül Schwefeleisen chemisch verbunden —

Daß die Atomgewichte der Elemente (oder ganze Vielfache davon) gleichzeitig die Aquivalentgewichte sind, d h daß z B ein Grammatom Zink (65 g) aquivalent einem Grammatom Blei (205 g) ist, mit einem Wort, daß der Ersatz eines Elementes durch ein anderes immer im

Verhältnis der betreffenden Atomgewichte erfolgt, läßt sich auf verschiedene Weise zeigen.

Versuch 33. Es werden 20 g Bleizucker (essigsaures Blei) in 400 ccm destilliertem Wasser gelöst. Sollte die Lösung etwas trüb sein, so fügt man ein paar Tropfen Essigsäure zu, worauf sie sofort klar wird. Die Lösung wird in eine Flasche gefüllt, in der mittels eines Stopfens ein mit Schmirgelpapier blank geriebener und gewogener Zinkstab befestigt ist.

Man läßt nun das Ganze 24 Stunden ruhig stehen und wird nach Ablauf dieser Zeit finden, daß sich alles in der Lösung enthaltene Blei in Form glänzender Flitter an den Zinkstab angesetzt hat, an Stelle des Bleis ist Zink in die Lösung gegangen.

$$\underset{\text{(gelöst)}}{Pb} + \underset{\text{(fest)}}{Zn} = \underset{\text{(gelöst)}}{Zn} + \underset{\text{(fest)}}{Pb}$$

Es hat also einfach ein Ersatz des Bleis durch das Zink stattgefunden, und wir haben nur noch den Beweis zu führen, daß es in äquivalenten Mengen geschehen ist. Das Atomgewicht des Zinks ist 65, des Bleis 205. Für jede 205 g ausgeschiedenen Bleis müssen also zum Ersatz 65 g Zink in Lösung gegangen sein, für 1 g Blei folglich $\frac{65}{205}$ g = 0,3 g Zink. Wir schaben das ausgeschiedene Blei vorsichtig von dem Zinkstab ab und wiegen es. Nehmen wir an, es wiege 5 g. Dann müssen sich also zum Ersatz des Bleis 5 · 0,3 g = 1,5 g Zink gelöst haben, und wenn wir nun unseren sorgfältig getrockneten Zinkstab wieder wiegen, werden wir finden, daß er wirklich so viel an Gewicht verloren hat.

Versuch 34. Wir wollen aus 1 g Silbernitrat das Silber in Form von Chlorsilber ausfällen und berechnen, wieviel Chlorsilber wir erhalten müssen. Zunächst müssen wir wissen, wieviel Silber in 1 g Silbernitrat enthalten ist. Silber hat das Atomgewicht 107, Sauerstoff 16, Stickstoff 14. Also ist das Molekulargewicht des Silbernitrats

$$\underset{107 + 14 + 3 \cdot 16}{AgNO_3} = 169,$$

d. h. 169 g Silbernitrat enthalten 107 g Silber. Dann enthält 1 g Silbernitrat $\frac{107}{169}$ g = 0,63 g Silber. Wir lösen 1 g[1]) Silbernitrat in 50 ccm destilliertem Wasser, erwärmen in einem Becherglas auf etwa 50° und geben so lange verdünnte Salzsäure hinzu, als noch ein weißer Niederschlag von Chlorsilber ausgefällt wird. Der Niederschlag wird abfiltriert, ausgewaschen, bei gelinder Wärme im Dunkeln getrocknet und dann

---

[1]) Bei allen quantitativen Versuchen, bei denen es auf möglichste Genauigkeit ankommt, vor allem bei der Herstellung von Normallösungen, lasse man die Wägungen in einer Drogerie vornehmen, wenn man selbst keine hierfür ausreichende Wage besitzt.

gewogen Wieviel muß er wiegen? Wir haben bei unserem Versuch 0,63 g Silber, die in dem einen Gramm Silbernitrat enthalten waren, in Chlorsilber verwandelt Das Molekulargewicht dieser Verbindung ist $\underset{107+35}{AgCl} = 142$, d h: auf das Gesamtgewicht von 142 g kommen 107 g Silber Dann kommt 1 g Silber auf $\frac{142}{107}$ g und 0,63 g Silber auf $\frac{142 \cdot 0{,}63}{107} = 0{,}8$ g Chlorsilber Wir mussen also 0,8 g Chlorsilber erhalten.

Versuch 35. Wir wollen noch einen weiteren Versuch anstellen, der uns beweisen soll, daß eine bestimmte Menge eines Elements immer eine äquivalente eines anderen in Freiheit setzt Wir wahlen dazu die Verdrangung des Wasserstoffs aus der Schwefelsaure durch Magnesium nach der Gleichung

$$H_2SO_4 + Mg = MgSO_4 + H_2$$

Wir haben also die Äquivalenzgleichung $Mg = H_2$ (da Magnesium zweiwertig ist Wurden wir statt dessen einwertiges Natrium verwenden, so waren 2 Na aquivalent H_2) Das heißt 1 Grammatom Magnesium (24 g) ist aquivalent 2 Grammatomen Wasserstoff (2 g) Fur jede 24 g Magnesium, die wir in der Schwefelsaure lösen, werden also 2 g Wasserstoff in Freiheit gesetzt, mit anderen Worten wir erhalten $^1/_{12}$ des angewandten Magnesiumgewichtes an Wasserstoff

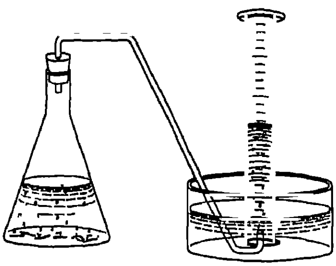


Fig 144
Bestimmung des Äquivalenzgewichtes des Magnesiums

Ein kleiner Erlenmeyerkolben wird mit Gasableitungsrohr versehen, eine 500 ccm fassende Mensur mit Wasser gefullt, in die pneumatische Wanne gestellt und das Gasableitungsrohr untergeschoben (Fig 144.)

Den Erlenmeyerkolben fullt man halb mit verdunnter Schwefelsaure, fugt dann, wahrend das Gasableitungsrohr sich schon unter der Mensur befindet, eine abgewogene Menge (etwa $1/_2$ g) Magnesiumdraht zu und setzt rasch den Stopfen auf Man wartet nun, bis die Gasentwicklung beendet ist, senkt die Mensur so tief ins Wasser ein, daß es innen und außen gleich hoch steht und liest die Anzahl der in Freiheit gesetzten Kubikzentimeter Wasserstoff moglichst genau ab. Da das Volumen eines Gases durch Temperatur stark geandert wird, ist es nötig, das abgelesene Volumen erst auf die Normaltemperatur umzurechnen Dafur gilt folgende Formel Ist die Temperatur des Wassers in der pneumatischen Wanne t Grad, das abgelesene Gas-

volumen x ccm, dann ist das Volumen bei 0° = $\frac{x}{1 + 0{,}0036\ t}$. Will man auch noch den herrschenden Luftdruck sowie den Druck der in der Mensur eingeschlossenen Wasserdampfe[1]) berücksichtigen, so gilt, wenn x das abgelesene Volumen, t die Temperatur des Wassers in der pneumatischen Wanne, b der abgelesene Barometerstand und c der Wert für die Spannkraft des Wasserdampfs bei der Temperatur t (ausgedrückt in Millimetern Quecksilber) ist, die Formel.

Das für die Rechnung maßgebende „Gasvolumen bei Normalbedingungen" (0° und 760 mm Barometerstand) V ist

$$V = \frac{x}{1 + 0{,}0036\ t} \cdot \frac{b - c}{760}$$

Den von b abzuziehenden Wert für c findet man in der beistehenden Tabelle.

Bei einer Wassertemperatur	von	10°	ist von	b abzuziehen	0,7
- - -	-	15°	- -	b -	1,0
- -	-	20°	- -	b -	1,2
- -	-	25°	- -	b -	1,5

Die durch die oben angeführten Versuche erläuterten Tatsachen der Neutralisation und Äquivalenz sind die Grundlagen der **Maßanalyse**. Die Maßanalyse dient zur genauen Bestimmung des Stärkegrades von Säuren (Acidimetrie), Laugen (Alkalimetrie) sowie zu einer großen Anzahl von Bestimmungen, bei denen sich die zu bestimmenden Stoffe leicht ausfällen lassen (Fällungsanalysen). Die Grundlage jedes maßanalytischen Verfahrens ist, so viel von einer Lösung bekannter Stärke („Normallösung") zu der anderen, deren Stärke man bestimmen will, zu geben, bis entweder der Neutralisationspunkt erreicht ist, oder keine Fällung mehr eintritt. Aus der Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Normallösung wird dann die Stärke der anderen Lösung berechnet. Es ist klar, daß man zur Alkalimetrie **Normalsäuren**, zur Acidimetrie dagegen **Normallaugen** verwenden muß, damit die Flüssigkeiten sich gegenseitig neutralisieren können.

Unter einer **Normallösung** versteht man eine Lösung, die im Liter 1 Grammäquivalent des gelösten Stoffes enthält. (Ein Grammäquivalent eines Stoffes ist die Menge, die 1 g Wasserstoff äquivalent ist, also sein Molekulargewicht in Grammen dividiert durch seine Wertigkeit.) Daraus geht hervor, daß bei allen **einwertigen** Elementen ein Grammäquivalent gleich dem Grammolekül ist. Ein Grammolekül Natrium (Atomgewicht 23) ist z. B. 23 g, ein Grammäquivalent Natrium ebensoviel

[1]) Auch bei gewöhnlicher Temperatur verdampft das Wasser zum Teil. Bei 100° beträgt der Dampfdruck 1 Atmosphäre, bei niedrigeren Temperaturen entsprechend weniger.

denn $\overset{I}{\mathrm{Na}}$ ist äquivalent $\overset{I}{\mathrm{H}}$. Dagegen ist bei dem zweiwertigen Magnesium (Atomgew. 24) ein Grammmolekül 24 g, ein Grammäquivalent jedoch nur $\frac{24}{2} = 12$ g, denn $\overset{II}{\mathrm{Mg}}$ ist äquivalent 2 $\overset{I}{\mathrm{H}}$, einem H ist also nur $\frac{\mathrm{Mg}}{2}$ äquivalent (vgl. Vers. 35). Dieselbe Überlegung gilt für alle zusammengesetzten Körper, wie Säuren, Basen und Salze. Für die Bestimmung des Grammäquivalents kommt stets nur die Wertigkeit des elektropositiven Bestandteils in Betracht. (Bei Säuren also die Anzahl der vertretbaren Wasserstoffatome, bei Basen und Salzen die Wertigkeit des in ihnen als positives Ion enthaltenen Metalls.) Daraus folgt:

Bei	ist das Grammäquivalent
einbasischen Säuren (HCl)	gleich dem Grammolekül
zweibasischen Säuren (H_2SO_4)	$\frac{\text{Grammolekül}}{2}$
dreibasischen Säuren (H_3PO_4)	$\frac{\text{Grammolekül}}{3}$
einsäurigen Basen ($\overset{I}{\mathrm{Na}}OH$)	gleich dem Grammolekül
zweisäurigen Basen $\overset{II}{\mathrm{Zn}}(OH)_2$	$\frac{\text{Grammolekül}}{2}$
dreisäurigen Basen $\overset{III}{\mathrm{Al}}(OH)_3$	$\frac{\text{Grammolekül}}{3}$
Der Verbindung $\overset{V}{\mathrm{As}}_2S_5$ (da 2 Atome des 5wertigen Arsens)	$\frac{\text{Grammolekül}}{10}$
Aluminiumsulfat $\overset{III}{\mathrm{Al}}_2(SO_4)_3$ (da 2 Atome eines 3wertigen Metalls	$\frac{\text{Grammolekül}}{6}$

usw.

Es gilt nun ganz allgemein der Satz: Gleiche Mengen von Normallösungen sind einander äquivalent, mit anderen Worten: untersucht man z. B. 20 ccm einer Lauge mit irgendeiner Normalsäure auf ihre Stärke und findet, daß man zur Neutralisation der Lauge gerade auch 20 ccm Normalsäure braucht, so ist die Lauge ebenfalls normal, enthält also im Liter 1 Grammäquivalent des betreffenden Alkalis. Würde man nur 10 ccm Normalsäure brauchen, so wäre die Lauge doppeltnormal, wenn man 40 ccm verbraucht hätte, dagegen nur ½ normal usw. Es ist also wohl zu beachten, daß es gar nicht etwa darauf ankommt, welche Säure man verwendet, sondern nur darauf, daß die verwandte normal ist.

Versuch 36. Wir wollen jetzt eine Normalsäure herstellen. Sehr geeignet dazu ist eine organische Verbindung, nämlich die Oxalsäure,

weil sie in sehr reinen Krystallen in den Handel kommt Oxalsaure krystallisiert mit 2 Molekulen Krystallwasser und hat die Zusammensetzung $H_2C_2O_4 + 2\,H_2O$ Ihr Molekulargewicht ist demnach

$$\begin{aligned} H_2 &= 2 \\ C_2\ (12) &= 24 \\ O_4\ (16) &= 64 \\ 2\,H_2O &= 36 \\ & \quad 126 \end{aligned}$$

Da die Saure aber zweibasisch ist, haben wir nur ein halbes Grammmolekul, also 63 g, in einem Liter Wasser zu losen Wir wiegen also 63 Gramm reine, krystallisierte Oxalsaure ab, schutten sie in einen Meßkolben von 1 Liter Inhalt und fullen dann bis zur Marke mit destilliertem Wasser auf

Versuch 37. Herstellung einer Normallauge mit Hilfe der Normalsaure — Eine Burette wird bis zur Marke mit Normal-Oxalsaure gefullt Man lost dann eine beliebige Quantitat reines Natriumhydroxyd in destilliertem Wasser entnimmt mit einer 20 ccm fassenden Pipette genau 20 ccm Lauge und laßt sie in ein Becherglas fließen (Pipetten werden durch Saugen mit dem Mund gefullt Vorsicht, daß man keine Flussigkeit in den Mund bekommt! Man saugt bis die Lauge etwas oberhalb der Marke steht, verschließt rasch das obere Pipettenende mit dem Daumen und laßt durch vorsichtiges Luften des Fingers so viel ablaufen, bis der untere Rand des Flussigkeitsmeniskus mit der Marke zusammenfallt Die Pipette ist dabei in Augenhohe zu halten Man ubertragt dann den Inhalt der Pipette in das Becherglas und laßt die Flussigkeit an der Wand hinunterlaufen Ein etwa in der Pipette hangen bleibender Tropfen wird darin gelassen und darf nicht durch Schutteln oder Herausblasen entfernt werden)

Um zu erkennen, wann der Neutralisationspunkt erreicht ist, gibt man zu der Lauge einige Tropfen Lackmustinktur, bis sie deutlich blau gefarbt ist Falls es notig sein sollte, kann man auch noch mit destilliertem Wasser verdunnen, weil dadurch ja die Menge des Natriumhydroxyds, die man aus der Pipette ins Becherglas gebracht hat und die man bestimmen will, nicht im mindesten geandert wird Nun laßt man aus der Burette langsam Normalsaure zufließen und sorgt durch fortgesetztes Umruhren mit einem Glasstab, daß sich die Flussigkeiten ordentlich vermischen Die Nahe des Neutralisationspunkts zeigt sich dadurch an, daß die Farbe der Losung immer heller wird Ist man einmal so weit, dann gibt man die Normalsaure nur noch tropfenweise zu, bis ein Farbton erreicht ist, der zwischen blau und rot liegt Jetzt liest man die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Saure ab und uberzeugt sich, daß der nachste Tropfen, den man zu-

fließen laßt, einen deutlichen Umschlag nach rot hervorbringt (Will man ganz genau arbeiten, dann bestimmt man die Lage des Neutralisationspunktes erst oberflachlich und nimmt dann das Mittel aus drei mit möglichster Sorgfalt angestellten Versuchen) Nehmen wir an, wir hatten zur Neutralisation unserer 20 ccm Lauge 24 ccm Saure gebraucht. Dann ist die Lauge also starker als normal Denn ware sie normal, dann mußten 20 ccm Saure zur Neutralisation notig sein Da nun aber 24 ccm verbraucht worden sind, muß man die Lauge noch verdunnen, und zwar fur jede 20 ccm Lauge mit 4 ccm Wasser Haben wir also z B. noch 260 ccm Lauge im Vorrat, dann mussen wir noch 13 4 = 52 ccm Wasser zufugen, um Normallauge zu erhalten Wir uberzeugen uns dann noch durch einen Kontrollversuch, daß nun wirklich zur Neutralisation eines beliebigen Volumens Normallauge das gleiche Volumen an Normalsaure erforderlich ist (Natronlauge ist nicht lange haltbar, da sie aus der Luft Kohlendioxyd aufnimmt. Man bewahre deshalb die zu maßanalytischen Zwecken dienende Lauge in vollgefüllten und mit Gummistopfen verschlossenen Gefaßen auf und wundre sich nicht, wenn sich nach einigen Tagen der Gehalt [der „Titer"] der Lauge geandert haben sollte)

Versuch 38. Um auch eine Maßanalyse durch Fallung kennen zu lernen, wollen wir den Gehalt einer Silbermunze an Silber bestimmen Ein Markstuck wird mit einem in Ammoniak getauchten Lappen abgerieben, getrocknet und genau gewogen Darauf ubergießt man es in einem Erlenmeyerkolben mit etwa 75 ccm Salpetersaure (konzentrierte Saure, zur Halfte mit Wasser verdunnt) und löst unter Erwarmen auf (Dabei entstehen sehr giftige Dampfe! Moglichst unter dem Abzug arbeiten!) Infolge des in dem Markstuck enthaltenen Kupfers farbt sich die Lösung blau Nachdem alles gelöst ist, wird noch 5 Minuten zum Sieden erhitzt, um die entstandene salpetrige Saure zu entfernen Dann laßt man erkalten, gibt die Lösung in eine geraumige Kochflasche und fugt noch 50 ccm destilliertes Wasser zu Zur Ausfallung des Silbers verwenden wir eine Normal-Kochsalzlosung das Molekulargewicht des Natriumchlorids ist 58,5 Da das Natrium einwertig ist, ist das Molekulargewicht des Natriumchlorids zugleich sein Aquivalentgewicht Wir wiegen also zur Herstellung der Normallosung 58,5 g reines Kochsalz ab, bringen es in einen Meßkolben, der einen Liter faßt, und fullen bis zur Marke mit destilliertem Wasser auf Das Natriumchlorid reagiert mit dem Silbernitrat, das wir durch Lösen der Munze gewonnen haben, nach folgender Gleichung

$$\underset{58,5}{NaCl} + \underset{169,9}{AgNO_3} = AgCl + NaNO_3$$

Wie aus den unter der Gleichung stehenden Molekulargewichten ersichtlich, vermag 58,5 g Natriumchlorid, d h 1 Liter Normallösung,

169,9 g Silbernitrat zu zersetzen. Jeder Kubikzentimeter verbrauchter Kochsalzlosung entspricht demnach $\frac{169{,}9}{1000}$ g (0,1699 g) zersetzten Silbernitrats. Wir lassen nun aus der Burette so lange Kochsalzlosung zufließen, als noch ein weißer Niederschlag von Chlorsilber entsteht. (Man verschließt ab und zu den Hals der Kochflasche mit dem Daumen und schuttelt kraftig um, damit sich der Niederschlag zusammenballt, und die Losung wieder klar wird.) Sobald ein Tropfen zugesetzter Kochsalzlosung keine Fallung mehr hervorruft, wird die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter abgelesen. Es seien 34. Dann waren in der Losung $34 \cdot 0{,}1699$ g $= 5{,}77$ g Silbernitrat enthalten. Es fragt sich nun noch, wieviel Gramm Silber in 5,77 g Silbernitrat enthalten sind. Das Atomgewicht des Silbers ist 107,9. Folglich sind im Grammmolekul Silbernitrat $AgNO_3$ (169,9 g) 107,9 g Silber enthalten. Wenn 169,9 g Silbernitrat 107,9 g Silber enthalten, dann enthalt 1 g Silbernitrat $\frac{107{,}9}{169{,}9}$ g, und 5,17 g Silbernitrat enthalten demnach $\frac{107{,}9 \cdot 5{,}77}{169{,}9}$ g $= 3{,}66$ g Silber. Wir berechnen nun noch, wieviel Prozent Silber die Munze enthielt. unter der Annahme[1]), daß sie 4,8 g wog, hatte man folgende Berechnung. Hatte man einen Gehalt von 4,8 g Silber gefunden, dann waren 100 % Silber in der Munze gewesen. Hatte man 1 g Silber gefunden, so ware der Prozentgehalt $\frac{100}{4{,}8}$ % gewesen. Da wir 3,66 g gefunden haben, ist er $\frac{100 \cdot 3{,}66}{4{,}8}$ % $= 76{,}2$ %.

Versuche mit Ozon

Zum Nachweis des Ozons bedienen wir uns des Jodkaliumstarkepapieres, das wir auf folgende Weise herstellen: ein haselnußgroßes Stuck Starke wird mit etwas kaltem Wasser verruhrt und dann mit ungefahr 100 ccm Wasser, in dem man $\frac{1}{2}$ g reines Jodkalium aufgelost hat, in einem Becherglas zum Sieden erhitzt. Man trankt einige Streifen Filtrierpapier in dieser Losung und hangt sie zum Trocknen auf.

[1]) Die Zahlen fur das Gewicht der Munze sowie fur die verbrauchten Kubikzentimeter Kochsalzlosung sind selbstverstandlich ganz willkurlich angenommen. Auch sind die Berechnungen absichtlich viel umstandlicher dargestellt — des besseren Verstandnisses und der Übung wegen — als es notig ware. Wem die Theorie des Versuchs 34 ganz klar ist, der wird sich die ganze Berechnung dadurch wesentlich vereinfachen, daß er sagt: wenn 1 ccm Normal-Kochsalzlosung 0,1699 g Silbernitrat entsprechen, dann entsprechen sie damit auch gleichzeitig der in 0,1699 g Silbernitrat enthaltenen Silbermenge, namlich 0,1079 g. Er hat also nur die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter Kochsalzlosung mit 0,1079 zu multiplizieren, um direkt die zu der Losung vorhanden gewesene Menge Silber in Grammen zu erhalten. Es sei noch bemerkt, daß ein Markstuck 5,55 g wiegt, und daß es 90 % Silber enthalt. Das bei dem Versuch entstandene Chlorsilber filtriere man ab, wasche und trockne es und hebe es im Dunkeln fur spatere Versuche auf.

Befeuchtet man sie mit etwas Wasser und bringt sie mit Ozon zusammen, so färben sie sich blau

Versuch 39. Wenn man im Besitz einer kleinen Influenzelektrisiermaschine oder eines kleinen Induktionsapparates ist, laßt sich die Bildung des Ozons unter dem Einfluß dunkler elektrischer Entladungen leicht zeigen· eine 2 cm weite, 20 cm lange Glasröhre wird innen mit einem Stanniolbelag versehen, der 2 cm vor den Enden der Röhre aufhort Sollte sich der Belag nicht aus Streifen, die der Halfte des Röhrenumfangs entsprechen, leicht herstellen lassen, dann schneidet man am zweckmaßigsten das Stanniol in entsprechend lange, s c h m a l e Streifen a, die man in die Röhre schiebt und sie in der richtigen Lage an den Enden festklebt (Fig 145.) Man laßt dabei zwischen den einzelnen Streifen einen Zwischenraum von 1—2 mm Schließlich klebt man noch an dem einen Ende einen 1 cm breiten, ringformigen Stanniolstreifen quer uber die anderen, versieht ihn mit einer Ableitungsfahne b und schließt das andere Ende durch einen paraffinierten Korkstopfen

In dieses so vorbereitete Rohr wird mit Hilfe eines sehr gut paraffinierten Korkes ein anderes, 16 mm weites, 16 cm langes und an einem Ende zugeschmolzenes Glasrohr eingesetzt, das auf seiner A u ß e n s e i t e bis 2 cm unterhalb der Rander mit einem Stanniolbelag versehen ist Man bringt noch an dem Belag eine Ableitungsfahne an, und zwar an dem der Ableitungsfahne des ersten Belags entgegengesetzten Ende, und klebt sie auf dem Glasrohr fest, damit sie nicht beim Aufschieben des Korks abgerissen wird (Fig. 146)

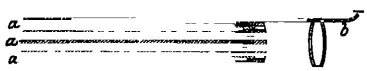


Fig 145
Ozonisationsapparat Äußeres Rohr

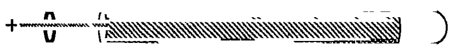


Fig 146
Ozonisationsapparat Inneres Rohr



Fig 147
Ozonisationsapparat
Zusammengesetzt

Wenn der Apparat nun, wie angegeben, zusammengestellt ist, dann haben wir zwei voneinander durch einen Luftzwischenraum von ½ cm getrennte Stanniolbelage Verbinden wir sie mit den Polen einer kleinen Elektrisiermaschine oder eines Induktionsapparates, dann gehen zwischen ihnen dunkle elektrische Entladungen über, und die dazwischen

befindliche Luft wird ozonisiert. Um das Ergebnis noch günstiger zu gestalten, leiten wir nicht Luft, sondern gewaschenen und getrockneten Sauerstoff durch den Apparat. Zu dem Zweck bringen wir noch in dem Kork zwei kleine Glasröhrchen als Zu- und Ableitung für das Gas an (Fig. 147.)

Zum Gebrauch wird er senkrecht in ein Stativ geklemmt, die Ableitungsfahnen mit den Polen das Elektrizitätserzeugers verbunden und durch den Apparat ein langsamer Sauerstoffstrom geleitet, der dann stark ozonisiert austritt (Nachweis durch Geruch und Jodkalistärkepapier).

Versuch 40. Auch der bei der Elektrolyse des Wassers auftretende Sauerstoff ist ozonisiert. Man elektrolysiere etwas stark mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser in dem bei Versuch 46 beschriebenen Zersetzungsapparat. In dem Rohr, das den Sauerstoff enthält, läßt sich das Ozon durch den Geruch und auch Jodkalistärkepapier nachweisen. Man kann auch direkt etwas Jodkalistärkekleister der Flüssigkeit zusetzen. Sie färbt sich dann in dem Sauerstoffrohr blau.

Es sollen uns noch einige Versuche zeigen, daß auch bei manchen O x y d a t i o n s p r o z e s s e n O z o n entsteht.

Versuch 41. In eine Kochflasche von 1 Liter Inhalt bringt man eine Stange weißen Phosphor (Vorsicht! Siehe S. 380) und gibt so viel Wasser zu, daß der Phosphor zur Hälfte davon bedeckt wird. Man verschließt dann die Flasche lose mit einem Wattepfropfen und läßt sie einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Nach dieser Zeit haben sich reichliche Mengen von Ozon gebildet.

Versuch 42. (Schutzbrille! Vorsicht, da Explosionsgefahr besteht!) Ein 10 cm hoher Standzylinder wird bis zur Höhe von 2 cm mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt. Darauf schüttet man h ö c h s t e n s (!) $\frac{1}{3}$ des angewandten Schwefelsäuregewichts an gepulvertem und getrocknetem Kaliumpermanganat hinein. Es entsteht durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf das sehr sauerstoffreiche Permanganat Ozon, das sich auf die übliche Art nachweisen läßt. (Stets schütte man das Permanganat in die Schwefelsäure, n i e u m g e k e h r t !) —

Die energischen Oxydationswirkungen des Ozons zeigen uns folgende Versuche.

Versuch 43. Man bringe etwas feuchtes, schwarzes Bleisulfid in möglichst stark ozonisierten Sauerstoff. Es färbt sich (nach einiger Zeit) weiß, da es zu weißem Bleisulfat oxydiert wird.

$$3\,PbS + 4\,O_3 = 3\,PbSO_4$$

Versuch 44. Man bringe etwas frisch bereitetes Schwefelwasserstoffwasser, das auf Zusatz von Bariumchloridlösung vollkommen klar

bleibt, in eine Flasche mit ozonisiertem Sauerstoff und schuttle einigemal um Der Geruch nach Schwefelwasserstoff wird erheblich schwächer geworden, wenn nicht ganz verschwunden sein, und Bariumchlorid bringt jetzt eine deutliche weiße Fallung hervor Der Schwefelwasserstoff ist durch das Ozon zu Schwefelsaure oxydiert worden

$$3\,H_2S + 4\,O_3 = 3\,H_2SO_4.$$

Versuch 45. Ein Tropfen Quecksilber wird mit ozonisiertem Sauerstoff geschuttelt Er verliert seine Beweglichkeit und haftet schließlich fest an dem Glas

Versuche mit Wasserstoff

Bei allen Versuchen mit Wasserstoff muß man berücksichtigen, daß er mit Luft ein sehr explosives Gemenge bildet Man darf deshalb niemals die nötige Vorsicht beim Anzunden von Wasserstoff außer acht lassen

Wasserstoff kann dargestellt werden

1. durch Zersetzung von Wasser mittels Elektrizitat oder irgendwelcher dazu geeigneter Körper,
2. durch Verdrangung des Wasserstoffs aus Sauren,
3. durch Verdrangung des Wasserstoffs aus Basen

Versuch 46. (Siehe S 19) Die Zersetzung des Wassers mit Hilfe der Elektrizitat erfolgt in einem Apparat, der das getrennte Auffangen der dabei entstehenden Gase ermöglicht Das Abflußrohr eines Trichters von 10 cm Durchmesser wird gerade abgeschnitten In den Trichter führen zwei voneinander isolierte Kupferdrahte, die durch dazwischengestopften und mit etwas Wasserglas befeuchteten Asbest in ihrer Lage gehalten werden Um den Apparat wasserdicht zu machen, betröpfelt man noch die Ober- und Unterseite des Asbestpfropfs mit Siegellack An die im Trichter befindlichen blanken Drahtenden werden kleine Elektroden aus Platinblech (4 mm breit und 10 mm lang) angelötet Der Trichter wird dann in einen Stativring gesetzt, mit angesauertem Wasser (5 ccm konz Schwefelsaure auf 100 ccm Wasser) gefullt und uber den Platinelektroden zwei mit derselben Flussigkeit gefullte Reagenzglaser aufgehangt (Siehe Fig 7 S 19) Wenn man den Apparatmit den Polen einer 2—4 zelligen, hintereinandergeschalteten Akkumulatorenbatterie (oder einer entsprechend starken anderen Batterie) verbindet, entwickelt sich in dem einen Reagenzglas Sauerstoff, in dem anderen die doppelte Menge Wasserstoff.

Versuch 47. (Siehe S 149) Zur Zersetzung des Wassers auf chemischem Wege muß man ein Metall verwenden, dessen Affinitat zum Sauerstoff sehr groß ist Sehr geeignet sind demnach die Alkalimetalle, aber ihre Wirkung auf das Wasser ist so heftig, daß man sie zweckmaßig etwas

„verdünnt". Dies geschieht dadurch, daß man sie mit Quecksilber legiert. 5 ccm Quecksilber werden in einer Abdampfschale auf etwa 50—60° erwärmt (unter dem Abzug wegen der giftigen Dämpfe). Man schneidet dann ein sorgfältig getrocknetes, haselnußgroßes Stück Natrium in ganz kleine Stücke und wirft eines nach dem andern auf das warme Quecksilber. (Vorsicht! Schutzbrille! Natrium und Kalium dürfen nur mit trockenem Filtrierpapier schnell von dem anhaftenden Petroleum befreit und niemals mit feuchten Fingern angefaßt werden. Siehe S. 422.) Jedes Natriumstückchen entzündet sich und legiert sich mit dem Quecksilber. Wenn alles Natrium auf diese Weise verbraucht ist, läßt man kalt werden, wobei das Amalgam erstarrt. Man schlägt es dann in Stücke, wirft eine kleine Menge in eine Schüssel mit Wasser und hält ein mit Wasser gefülltes Reagenzglas mit der Mündung nach unten darüber. Es steigen sofort Gasblasen auf, die sich in dem Glas ansammeln und, nachdem dies mit dem Gas gefüllt ist, leicht als Wasserstoff erkannt werden können. Wenn alles Natrium, das in dem Amalgam vorhanden war, verbraucht ist, bleibt in der Schüssel reines Quecksilber zurück.

$$NaHg + H_2O = NaOH + Hg + H_2$$

Versuch 48. Die bei weitem gebräuchlichste Art zur Darstellung des Wasserstoffs ist die, ihn durch ein Metall — meist Zink — aus Säuren in Freiheit zu setzen. Man bringe in eine mit Trichterrohr und Gasableitungsrohr versehene Kochflasche etwas granuliertes, reines Zink, gebe durch das Trichterrohr so viel Wasser zu, daß das Zink gerade bedeckt wird, und gieße vorsichtig etwa 10—15 ccm konzentrierte Schwefelsäure nach. Es tritt sofort eine lebhafte Entwicklung von Wasserstoff ein.

$$H_2SO_4 + Zn = ZnSO_4 + H_2$$

Dieses Verfahren eignet sich auch sehr für den Kippschen Apparat. Man verwendet dann reines Zink in Stangen, füllt den Apparat mit mäßig starker Schwefel- oder Salzsäure und erhält einen ganz gleichmäßigen Wasserstoffstrom.

Versuch 49 (siehe S. 187). Auch aus Basen kann der Wasserstoff durch Metalle verdrängt werden, natürlich nur durch amphotere Metalle (siehe S. 178), deren Hydroxyde sich wie Säuren verhalten können. Man fülle ein Reagenzglas halb mit mäßig starker Natronlauge, gebe eine Messerspitze voll Aluminiumspäne zu und erwärme. Es tritt eine lebhafte Entwicklung von Wasserstoff ein, während das Aluminium zu Natriumaluminat gelöst wird.

$$2\,Al + 6\,NaOH = 2\,Al(NaO)_3 + 3\,H_2$$

Versuch 50. Ein Zylinder wird in der pneumatischen Wanne mit Wasserstoff gefüllt. Man nimmt ihn heraus, hält ihn mit der Mündung

nach unten und bringt rasch einen brennenden, langen Wachsfaden hinein. (Fig. 148.) Die Flamme erlischt in der Wasserstoffatmosphäre, dagegen verbrennt der Wasserstoff an der Mündung des Zylinders mit schwach leuchtender Flamme. Er brennt also, unterhält aber die Verbrennung nicht.

Versuch 51. Es wird eine Gasentwicklungsflasche mit Trichterrohr und einem in eine Spitze ausgezogenen Gasableitungsrohr zusammengestellt. Man entwickelt in der in Versuch 48 beschriebenen Weise Wasserstoff.

Nachdem man mindestens 1 Minute gewartet hat, bis alle Luft aus dem Apparat verdrängt ist, überzeugt man sich durch Auffangen und Anzünden einer Probe im Reagenzglas, daß der Wasserstoff nicht mehr mit Luft vermischt ist. Dann entzündet man das an der Spitze ausströmende Gas. Es verbrennt mit kaum sichtbarer, sehr heißer Flamme. (Fig. 149.) Man bringe einen 1 mm dicken Kupferdraht in die Flamme, er wird nach einiger Zeit geschmolzen. Laßt man die Flamme in einem beiderseits offnen Glaszylinder (Lampenzylinder) brennen, dann hört man, wenn man den Zylinder auf und ab schiebt, an einer bestimmten Stelle einen kräftigen, reinen Ton, der von der durch die Hitze der Flamme in Schwingungen versetzten, im Zylinder eingeschlossenen Luft herrührt (Chemische Harmonika.) Bei weiterem Verschieben des Zylinders gelingt es häufig, noch einen Oberton des zuerst gehörten zum Ansprechen zu bringen.

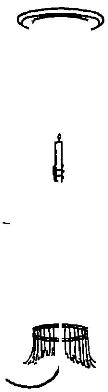


Fig. 148. Wasserstoff unterhält die Verbrennung nicht.

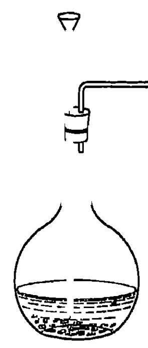


Fig. 149. Verbrennen des Wasserstoffs.

Versuch 52. Man verbinde den Wasserstoffentwicklungsapparat durch ein Stück Gummischlauch mit einer in Seifenwasser getauchten und mit der Mündung nach aufwärts gehaltenen Tonpfeife. Es entsteht eine Seifenblase, die sich, wenn sie eine gewisse Größe erreicht hat, losreißt und nach der Decke steigt. Wasserstoff ist also leichter als Luft.

Versuch 53 (siehe S. 17). Da der im Vortrag beschriebene Diffusionsversuch mit Brom deshalb nicht leicht anzustellen ist, weil es nicht einfach ist, Glaskugelchen mit der schwierig zu handhabenden Substanz zu füllen, wollen wir ihn hier etwas abändern. Man füllt zunächst einen Zylinder mit Wasserstoff und verschließt ihn mit einer Glasplatte. Darauf werden zwei kleine Schmelztiegel stark erhitzt und neben-

einander auf eine Asbest- oder sonst eine geeignete Unterlage gestellt. In jeden der Tiegel wirft man dann schnell ein paar Splitter Jod und stürzt sofort den mit Wasserstoff gefüllten Zylinder über den einen, einen gleich großen, Luft enthaltenden, über den andern.

Das Jod verwandelt sich in den heißen Tiegeln sofort in seinen violetten Dampf, und man kann beobachten, daß er in dem Wasserstoff enthaltenden Zylinder bedeutend schneller in die Höhe diffundiert als in dem mit Luft gefüllten (Fig. 150.) (Wenn man den Wasserstoff-Zylinder über den Tiegel stürzt, achte man darauf, ihn beim Abnehmen der Glasplatte mit der Mündung nach unten zu halten, da andernfalls das Gas sofort entweicht.)

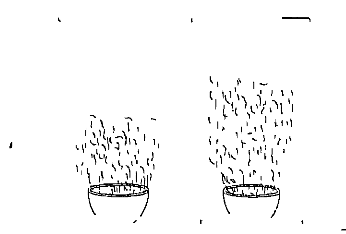


Fig. 150.
Diffusion von Joddampf in Luft und Wasserstoff.

Versuch 54. Eine kleine Tonzelle (in jedem elektrotechnischen Geschäft erhältlich) wird mit einem paraffinierten Kork, durch dessen Mitte ein langes Glasrohr führt, luftdicht verschlossen. Das Rohr wird mittels eines doppelt durchbohrten Korks in eine Kochflasche eingesetzt. Durch die andere Bohrung führt eine zu einer Spitze ausgezogene Glasröhre. Man füllt die Kochflasche mit Wasser und stülpt über die Tonzelle ein mit Wasserstoff (oder Leuchtgas) gefülltes Becherglas, worauf das Wasser durch den Diffusionsdruck aus der Flasche gepreßt wird. (Siehe Fig. 6, S. 18.)

Versuch 55. Um sich auch die umgekehrte Erscheinung der Druckverminderung durch Diffusion vor Augen zu führen, stülpt man einen Trichter, der durch einen Gummischlauch mit einem Kohlendioxydentwicklungsapparat in Verbindung steht, über die Tonzelle. Da nun die leichte Luft rascher aus der Zelle herausdiffundiert als das schwere Kohlendioxyd in sie hinein kann, entsteht in ihr eine Druckverminderung, der zufolge das Wasser in dem langen Glasrohr in die Höhe gesaugt wird.

Versuche zum dritten Vortrag (S. 18 bis S. 29.)

Wasserstoff verbrennt zu Wasser.

Versuch 56. Über einer Wasserstoffflamme wird ein Trichter aufgehängt, der mit einem U-förmig gebogenen, in kaltem Wasser stehenden Rohr verbunden ist. (Fig. 151.)

Mit der Wasserstrahlpumpe saugt man die Verbrennungsprodukte des Wasserstoffs langsam durch das U-Rohr, wobei sich der durch die

Verbrennung entstandene Wasserdampf in dem kühl gehaltenen Rohr kondensiert Laßt man den Apparat lange genug in Gang, dann werden sich schon mehrere Tropfen Wasser in dem U-Rohr angesammelt haben;

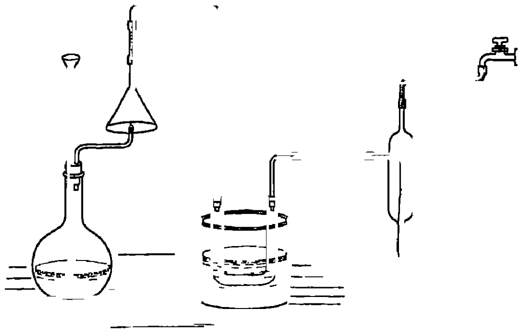


Fig. 151
Wasserstoff verbrennt zu Wasser

sollte das Wasser nicht deutlich sichtbar sein, so weist man durch ein Körnchen Methylviolett, das man in das Rohr wirft, nach, daß es innen feucht geworden ist

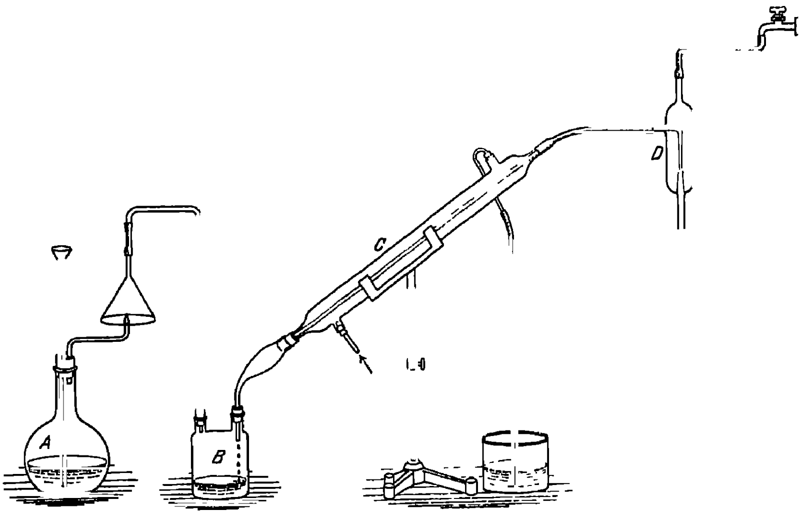


Fig 152
Wasserstoff verbrennt zu Wasser

Versuch 57. Will man großere Wassermengen darstellen, so erfordert das einen etwas umstandlicheren, durch die Figur 152 wiedergegebenen Apparat

In der Kochflasche (oder dem Kippschen Apparat) A wird Wasserstoff entwickelt, der unter dem Trichter brennt. Dieser steht mit einer zweihalsigen Woulffschen Flasche B in Verbindung, an deren anderen Hals ein schräg nach oben gerichteter Liebigscher Kühler C angeschlossen ist. (Die Verbindung mit dem Kühler geschieht am besten mit einer gebogenen Allonge, siehe S. 274.) Mit der Wasserstrahlpumpe D werden die Verbrennungsprodukte durch die Woulffsche Flasche und den Kühler gesaugt und kondensieren sich zu flüssigem Wasser, das infolge der schrägen Lage des Kühlers wieder in die Flasche zurückläuft. („Rückflußkühler".) Es ist vorteilhaft, die Woulffsche Flasche in kaltes Wasser zu stellen und den Wasserstoff zu waschen und zu trocknen, bevor er verbrannt wird.

Zerlegung des Wassers in seine Elemente

Daß das Wasser durch den elektrischen Strom in seine Bestandteile Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt wird, haben wir schon bei dem Versuch 46 gesehen, ebenso, daß im Wasser doppelt so viel Wasserstoff wie Sauerstoff enthalten ist. Auch die durch die Alkalimetalle bewirkte Zersetzung haben wir bereits kennen gelernt (Versuch 47), so daß uns an dieser Stelle nur noch einiges nachzuholen bleibt.

Versuch 58. Das Wasser ist in Dampfform wesentlich leichter spaltbar als in flüssiger. Wasserdampf wird z. B. schon durch die Einwirkung glühenden Eisens oder Magnesiums zersetzt. Wir entwickeln in einer Kochflasche Wasserdampf, leiten ihn durch ein etwas weiteres Glasrohr über ein kleines Bündel Magnesiumdraht und lassen ihn durch ein spitz ausgezogenes Glasrohr ausströmen. (Siehe Fig. 10, S. 27.)

Sobald sich reichlich Dampf entwickelt, wird das Magnesium mit einem zweiten Bunsenbrenner oder einer Spiritusiampe erhitzt, worauf es bald ins Glühen kommt und sich in Oxyd verwandelt, während an der Spitze Wasserstoff ausströmt, den man ruhig anzünden kann, da ja durch den Wasserdampf alle Luft aus dem Apparat verdrängt ist. (Trotz allem sei man aber vorsichtig beim Anzünden und bediene sich dazu einer an einen Stock gebundenen Wachskerze.)

$$H_2O + Mg = MgO + H_2$$

Versuch 59. Auch durch glühendes Platin wird Wasserdampf gespalten. Eine halb mit Wasser gefüllte Kochflasche wird mit Stopfen und Gasableitungsrohr versehen. Zwischen Stopfen und Flaschenhals klemmt man eine Spirale aus dünnem Platindraht. (Siehe Fig. 11, S. 27.) Man bringt dann das Wasser in der Flasche zum Sieden und verbindet die Platinspirale mit den Polen einer parallel geschalteten zweizelligen Akkumulatorenbatterie. Der Wasserdampf wird gespalten, aber da das

Platin sich nicht oxydiert, wie das Magnesium im vorigen Versuch, wird der Sauerstoff nicht zurückgehalten, sondern mischt sich dem Wasserstoff bei. Es entsteht also bei diesem Versuch Knallgas, wovon man sich leicht überzeugen kann. Man leitet das entweichende Gas in Seifenwasser, **nimmt das Gasrohr**, nachdem sich einige Blasen gebildet haben, **aus der Lösung heraus** (!), **stellt den Apparat weg** und zündet die Blasen an. Sie explodieren mit lautem Knall.

$$2\,H_2O + Pt = Pt + \underbrace{2\,H_2 + O_2}_{\text{Knallgas}}$$

Versuch 60. Der bequemste Weg zur Gewinnung von Knallgas ist der, es durch Elektrolyse des Wassers herzustellen. Wir bedienen uns dazu des im ersten Vortrag erwähnten, auf S. 6 abgebildeten einfachen Apparates zur Wasserzersetzung, füllen ihn zu $\frac{2}{3}$ mit Wasser, dem $\frac{1}{10}$ seines Volumens konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt ist und verbinden ihn mit den Polen einer 2—4 zelligen Akkumulatorenbatterie. Man kann nun entweder mit dem entweichenden Knallgas kleine Seifenblasen herstellen, die man, nachdem das Gasableitungsrohr aus der Seifenlösung entfernt ist, anzündet, oder man füllt einen kleinen, **höchstens** (!) 50 ccm fassenden Zylinder, verschließt ihn mit einer Glasplatte, umwickelt ihn fest mit einem Tuch und stellt ihn in eine Ecke des Laboratoriums. Dann legt man an Stelle der Glasplatte schnell eine Pappdeckelscheibe auf, die in der Mitte ein Loch hat und bringt eine an einen langen Stab gebundene, brennende Wachskerze an das Loch. Das Gas explodiert mit betäubendem Knall. Es kann sogar vorkommen, daß der Zylinder zerschmettert wird, deshalb muß man ihn mit einem Tuch umwickeln, damit keine Splitter umherfliegen können.

Versuch 61. Durch die Elektrolyse des Wassers erhält man das Knallgas in seiner reinsten Form und natürlich auch im günstigsten Mischungsverhältnis. Selbstverständlich kann man es aber auch aus den getrennt hergestellten Gasen Wasserstoff und Sauerstoff bereiten, wenn man sie im Verhältnis $H_2 : O$, d. h. 2 Volumina Wasserstoff auf ein Volumen Sauerstoff, mischt. Da auch die atmosphärische Luft etwa $\frac{1}{5}$ ihres Volumens an Sauerstoff enthält, kann man auch aus Luft und Wasserstoff Knallgas herstellen, nur muß man, da bloß $\frac{1}{5}$ der Luft aus Sauerstoff besteht, 5 mal so viel Luft nehmen, als man reinen Sauerstoff brauchen würde. Man teilt sich also den Zylinder in 7 gleiche Teile, füllt ihn bis zum 2. Teilstrich mit Wasser und bringt ihn in die pneumatische Wanne. Dadurch hat man 5 Volumina Luft abgesperrt und nun füllt man noch 2 Volumina Wasserstoff nach. Dann bringt man das Gasgemisch, wie in Versuch 60 beschrieben, zur Explosion. Der Knall ist fast ebenso heftig wieder bei der Detonation des elektrolytischen

Knallgases Er erreicht nicht ganz die gleiche Stärke, weil das Knallgas in diesem Versuch noch durch den Stickstoff der Luft verdünnt ist —

Die bei der Verbrennung des Knallgases entstehende Hitze ist ganz außerordentlich hoch Es gibt besonders konstruierte Brenner („Daniellscher Hahn“), in denen man Knallgas ohne Gefahr verbrennen kann da in ihnen Wasserstoff und Sauerstoff erst an der Ausströmöffnung im richtigen Verhältnis gemischt werden Die so erzielte Knallgasflamme hat eine Temperatur von etwa 2000° Platin schmilzt sofort in ihr, dicke Kupfer- und Eisendrahte verbrennen unter lebhaftem Funkensprühen, und ein in die Flamme gehaltenes Stück Kreide leuchtet mit blendend weißem Licht (Drummondsches Kalklicht) Leider wird es in einem Privatlaboratorium nur selten möglich sein, Wasserstoff und Sauerstoff unter ausreichendem Druck in genügender Menge zur Anwendung zu bringen, so daß man sich die Ausführung dieser schönen Versuche versagen muß Wer im Besitz einer Gebläselampe und einer kleinen Stahlbombe mit komprimiertem Sauerstoff ist, wie sie heute überall billig leihweise zu haben sind, kann aber immerhin annähernd dieselbe Temperatur wie in einer Knallgasflamme folgendermaßen erreichen

* **Versuch 62.** Eine Gebläselampe wird, statt mit dem Gebläse, durch ein kurzes Stück Druckschlauch mit einer kleinen Sauerstoffbombe verbunden Der Druckschlauch muß an dem Ventil der Bombe sowie an der Gebläselampe mit Draht fest umschnürt werden damit er nicht abfliegt (Fig 153) Nun dreht man zunächst den Leuchtgashahn vollständig auf und zündet das Gas an, man erhält eine große leuchtende Flamme Jetzt wird vorsichtig das Ventil der Sauerstoffbombe aufgedreht, worauf die Flamme immer mehr zusammenschrumpft und schließlich mit einem kleinen Knall zu einer ganz kurzen, blauen Stichflamme wird

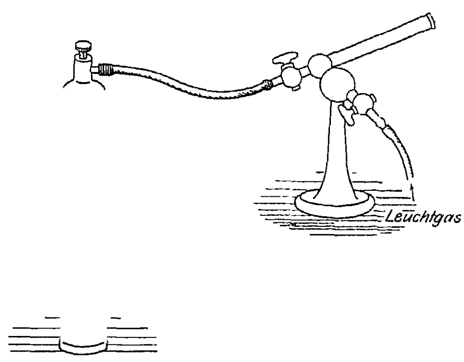


Fig 153
Knallgasflamme

Jetzt ist das richtige Mischungsverhältnis erreicht Man kann mit dieser Flamme folgende Versuche anstellen Ein Glasstab schmilzt sofort ab, und das flüssige Glas fällt in dicken Tropfen zu Boden Kupfer- und Eisendrahte verbrennen unter Funkensprühen In ein Stück Eisenblech (Deckel einer Konservenbüchse) wird augenblicklich ein Loch geschmolzen

Dabei nimmt das flüssige Eisen etwas Sauerstoff auf und gibt ihn beim Erkalten wieder ab, weshalb es noch einige Zeit nachher Funken sprüht. Ein Stück Kreide, das man in eine Tiegelzange faßt und in die Flamme hält, leuchtet so hell, daß man den ganzen Experimentiertisch mit dem Licht vollkommen ausreichend beleuchten kann — Da Bomben mit komprimierten Gasen nicht ganz einfach zu handhaben sind, tut man gut, den Versuch nur in Gegenwart einer zweiten Person auszuführen Häufig platzt z B der Druckschlauch mit fürchterlichem Knall, wenn man aus Versehen das Ventil an der Bombe zu weit aufdreht, so daß es gut ist, wenn man jemanden zur Verfügung hat, der ausschließlich die Sauerstoffzufuhr überwacht

Reduktionsversuche mit Wasserstoff

Zur Reduktion durch Wasserstoff eignen sich am meisten die Oxyde des Eisens und des Kupfers Die Allgemeinformel für diese Art der Reduktion ist

$$\overset{\text{II}}{\mathrm{M}}\mathrm{O} + \mathrm{H_2} = \mathrm{H_2O} + \mathrm{M},$$

wenn M ein zweiwertiges Metall bedeutet

Versuch 63. Um Eisenoxyd zu reduzieren und die dabei entstehende Wassermenge festzustellen, wird der schon im Vortrag erwähnte Apparat zusammengestellt (Fig 154)

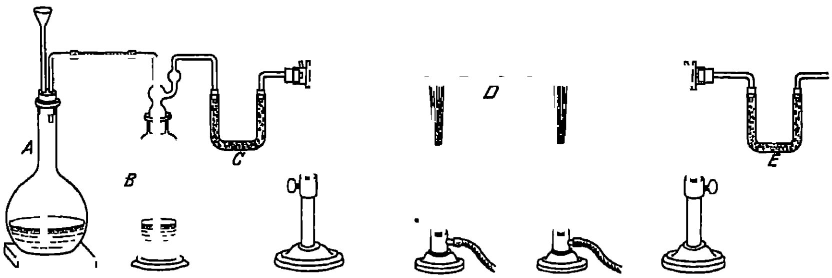


Fig 154
Reduktion von Eisenoxyd mit Wasserstoff

A ist der Wasserstoffentwicklungsapparat Das Gas wird in der mit Wasser oder stark verdünnter Kalilauge beschickten Waschflasche B gewaschen und im Chlorcalciumrohr C getrocknet Darauf tritt es in die Reduktionsröhre D ein Sie besteht aus schwer schmelzbarem Glase und enthält das zu reduzierende Oxyd Das bei der Reduktion gebildete Wasser wird von dem vorher gewogenen Chlorcalciumrohr E aufgenommen Die Gewichtszunahme nach dem Versuch ergibt die Menge des entstandenen Wassers (Genaueres über diesen Versuch siehe S. 22)

Versuch 64. Wenn man das zu dem Reduktionsversuch angewandte Oxyd wiegt und die Wägung nach Beendigung des Versuchs wiederholt, dann ergibt die Differenz der Gewichte die Menge Sauerstoff, die dem Oxyd durch den Wasserstoff entzogen worden ist, und die mit ihm Wasser gebildet hat. Bestimmt man dann gleichzeitig noch, wie im vorigen Versuch angegeben, die Menge des entstandenen Wassers, so läßt sich leicht berechnen, wie viel Teile Sauerstoff einem Teil Wasserstoff entsprechen, d. h. wie groß das Äquivalentgewicht des Sauerstoffs ist.

Dieser Versuch muß natürlich möglichst sorgfältig ausgeführt werden. Man bringt in das (möglichst kurze) Verbrennungsrohr D (Fig. 154) eine kleine Menge (etwa 5 g) Kupferoxyd, das vorher in einem Schmelztiegel einige Minuten mit der Bunsenflamme erhitzt wurde, um es zu trocknen. Dann versieht man die Röhre beiderseits mit durchbohrten Korken und Glasröhren und wiegt sie möglichst genau, worauf man den Apparat wie für Versuch 63 zusammensetzt und die Reduktion etwa 15 Min. in Gang hält; man achte darauf, durch zweckentsprechendes Erwärmen alles entstandene Wasser in das Chlorcalciumrohr E hinüberzutreiben. Um den Versuch zu unterbrechen, nimmt man die Brenner unter D weg und läßt den Apparat erkalten. Erst wenn er völlig abgekühlt ist, unterbricht man den Wasserstoffstrom und wiegt die Röhre D (natürlich ebenfalls wieder mit den Korken und Glasröhren) von neuem. Sie wird an Gewicht abgenommen haben — sagen wir a Gramm. Dann sind also a Gramm Sauerstoff aus dem Oxyd zur Bildung von Wasser verbraucht worden. Nun wird auch das U-Rohr E wieder gewogen, und aus der Zunahme seines Gewichts erfahren wir, wieviel Wasser aus den a Gramm Sauerstoff entstanden ist. Es seien b Gramm. Dann haben wir die Berechnung: wenn b Gramm Wasser a Gramm Sauerstoff enthalten, dann enthält 1 Gramm Wasser $\frac{a}{b}$ Gramm. Unter der Annahme, wir hätten für $\frac{a}{b}$ den Wert 0,88 gefunden, so hieße das: in einem Gramm Wasser sind 0,88 g Sauerstoff und 0,12 g Wasserstoff enthalten. Auf 12 Teile Wasserstoff kommen also immer 88 Teile Sauerstoff, auf einen Teil Wasserstoff demnach $\frac{88}{12} = 7,3$ Teile. 7,3 wäre demnach das auf Wasserstoff als Einheit bezogene Äquivalentgewicht des Sauerstoffs, sein Atomgewicht, da er zweiwertig ist, das Doppelte, also 14,6[1]).

[1]) Die Zahl ist zu niedrig. Das genaue, auf Wasserstoff als Einheit bezogene Atomgewicht des Sauerstoffs ist 15,8. Man ist aber neuerdings übereingekommen, die Atomgewichte nicht auf Wasserstoff = 1, sondern auf Sauerstoff = 16 zu beziehen. Diese neueren Zahlen sind auch der Tabelle in diesem Buch zugrunde gelegt. Nimmt man also willkürlich an Sauerstoff = 16, so ergibt

Versuche zur Erlauterung der physikalischen Eigen-
ıaften des Wassers (siehe S 24) gehören nicht in den Rahmen ses Buchs und sind aus jedem guten Physikbuche zu ersehen

Versuche uber die Zersetzung des Wassers siehe Vers 46, 47, 58, und 60

Wasserstoffsuperoxyd

Wasserstoffsuperoxyd kann durch Einwirkung von verdunnter ıwefelsaure auf die Superoxyde der Alkali- und Erdalkalimetalle ch der Allgemeinformel

$$\overset{II}{M}O_2 + H_2SO_4 = MSO_4 + H_2O_2$$

ıalten werden Die Saure setzt den Sauerstoff des Superoxyds in eiheit, der das bei der Salzbildung freiwerdende Wasser (siehe S 48) statu nascendi zu Wasserstoffsuperoxyd oxydiert Nahme man die ure zu konzentriert, so wurde Ozon in Freiheit gesetzt (siehe Vers 42) ın verwendet zur Gewinnung meist das Superoxyd des Bariums, O_2 Da sich aber dessen Hydroxyd, das Bariumsuperhydroxyd, $(OH)_4$, noch leichter in der oben angegebenen Weise mit Sauren ısetzt, wollen wir uns zuerst diese Verbindung herstellen

Versuch 65. 30 g kaufliches Bariumsuperoxyd werden mit etwas asser zu einem halbflussigen Brei angeruhrt und in 50 ccm verdunnte lzsaure eingetragen (Die Saure muß in einem mit einer Kaltemischung ıgebenen Becherglas kuhl gehalten werden, da ihre Temperatur nicht er 0° steigen soll) Man filtriert die Lösung und bereitet unterdes 0 ccm Barytwasser, indem man in die angegebene Menge destillierten assers so viel Bariumhydroxyd eintragt, als sich bei der Temperatur n 0°, die diese Flussigkeit ebenfalls haben muß, losen will Man laßt nn die filtrierte Lösung in das kalte Barytwasser einfließen Es ent-ıht ein weißer, krystallinischer Niederschlag von Bariumsuperhydroxyd, r abfiltriert und mit etwas eiskaltem Wasser ausgewaschen wird ın kann ihn in feuchtem Zustand gut verschlossen aufbewahren, sser ist es aber, ihn sofort auf Wasserstoffsuperoyxd weiter zu ver-beiten · es wird so lange Bariumsuperhydroxyd in durch Eis ge-hlte, verdünnte Schwefelsaure (20 ccm konz Saure auf 100 ccm asser) eingetragen, bis sie nahezu neutralisiert ist Dabei entsteht ein ißer Niederschlag von unlöslichem Bariumsulfat, der abfiltriert rd Das klare Filtrat ist eine verdunnte Losung von Wasserstoff-peroxyd, um noch die geringe Menge freier Schwefelsaure zu ent-nen, versetzt man abermals vorsichtig mit Barytwasser, bis kein

h daraus fur Wasserstoff nicht mehr 1, sondern 1,008 Setzt man dagegen ısserstoff = 1, so ist Sauerstoff nicht 16, sondern, wie gesagt, 15,8 Denn 008 16 = 1 15,8 In demselben Verhältnis verandern sich naturlich auch die omgewichte der ubrigen Elemente

weißer Niederschlag von Bariumsulfat mehr entsteht. (Um einen Überschuß an Bariumhydroxyd zu vermeiden, gibt man das Barytwasser am besten tropfenweise aus einer Burette zu. Wenn kein Niederschlag mehr entsteht, wird abfiltriert und die nunmehr reine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd aufbewahrt.)

Versuch 66. Man versetze in einem Reagenzglas eine Lösung von Ferrosulfat mit einigen Tropfen Wasserstoffsuperoxyd. Die grünliche Farbe der Lösung schlägt sofort in gelb um, da das Ferrosulfat durch das Wasserstoffsuperoxyd oxydiert wird. —

Wasserstoffsuperoxyd übt ähnliche oxydierende Wirkungen aus wie das Ozon. Gleich diesem verwandelt es schweflige Säure in Schwefelsäure, salpetrige Säure in Salpetersäure, Sulfide in Sulfate usw. Auf der letztgenannten Reaktion beruht die Anwendung des Wasserstoffsuperoxyds zur Restauration nachgedunkelter alter Gemälde. Das Nachdunkeln kommt daher, daß sich bleihaltige Farben, vor allem Bleiweiß, unter dem Einfluß des Schwefelwasserstoffgehalts der Luft im Lauf der Zeit mit einer Schicht braunschwarzen Bleisulfids überziehen. Behandelt man solche Gemälde nach Entfernung des Firnisses mit Wasserstoffsuperoxyd, dann wird das dunkle Bleisulfid zu weißem Bleisulfat oxydiert, und die ursprüngliche Farbe ist damit wieder hergestellt (vgl. Vers. 43).

In gewissen Fällen kann Wasserstoffsuperoxyd auch eine Art reduzierender Wirkung haben, es veranlaßt nämlich manche sauerstoffreiche Körper (z. B. die Oxyde der Edelmetalle, gewisse Superoxyde usw.) zur Abgabe von Sauerstoff und gibt selbst ein Atom Sauerstoff her, wodurch es zu Wasser wird.

Versuch 67. In ein halb mit verdünntem Wasserstoffsuperoxyd gefülltes Reagenzglas schütte man eine kleine Messerspitze Quecksilberoxyd. Es entweicht sofort reichlich Sauerstoff, und das Oxyd wird zu Metall reduziert.

$$HgO + H_2O_2 = Hg + H_2O + O_2$$

Versuch 68. Eine Lösung von Kaliumpermanganat wird mit einigen Tropfen Wasserstoffsuperoxyd versetzt. Die Lösung entfärbt sich unter Ausscheidung eines braunen Niederschlags von Manganoxyden, die durch Reduktion aus dem Permanganat entstanden sind. Nun säuert man mit etwas Schwefelsäure an, worauf die Oxyde sofort zu den entsprechenden Sulfaten gelöst werden, und die Lösung vollkommen farblos wird. Diese beiden Reaktionen vereinigt man, indem man von vornherein eine mit Schwefelsäure angesäuerte Permanganatlösung verwendet, die dann durch Wasserstoffsuperoxyd vollständig entfärbt wird.

$$\underbrace{2\,KMnO_4}_{\text{violett}} + 3\,H_2SO_4 + 5\,H_2O_2 = \underbrace{K_2SO_4}_{\text{farblos}} + \underbrace{2\,MnSO_4}_{\text{farblos}} + 8\,H_2O + 5\,O_2$$

Diese Umsetzung kann zur maßanalytischen Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds verwandt werden Man gibt aus einer Burette in eine abgemessene und angesauerte Menge des zu bestimmenden Wasserstoffsuperoxyds so lange eine Kaliumpermanganatlosung von bekanntem Gehalt zu, als sie von dem Wasserstoffsuperoxyd noch entfarbt wird Sobald keine Entfarbung mehr auftritt, ist alles Wasserstoffsuperoxyd verbraucht, und aus der Zahl der angewandten Kubikzentimeter Permanganatlösung laßt sich leicht der Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd berechnen

Umgekehrte Verbrennung

Versuch 69. Ein bauchiger Lampenzylinder wird an einem Ende durch einen Korken, der mit einem geraden Glasrohr versehen ist, verschlossen Ein anderes Glasrohr wird so gebogen, daß man mit ihm bequem ins Innere des Zylinders gelangen kann, und an einem Ende zu einer Spitze ausgezogen (Siehe Fig 12, S 29)

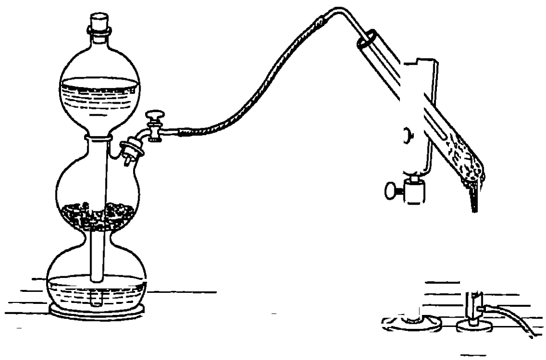


Fig 155
Umgekehrte Verbrennung (Sauerstoff in Schwefel)

Man leitet nun durch das gerade Glasrohr Leuchtgas in das Innere des Zylinders und zundet es, nachdem alle Luft verdrangt ist, an dem oberen Ende an Hier brennt also Leuchtgas in Luft Nun blast man mit dem Geblase oder mit dem Mund[1]) einen schwachen Luftstrom durch das gebogene Rohr und fuhrt es, wahrend man schon blast, durch die Leuchtgasflamme in den Zylinder ein Es entsteht an der Spitze des

[1]) Wenn man mit dem Mund blast, so sei man darauf bedacht, der Luft nicht zu viel kohlensaurehaltige Atemluft zuzumischen Man faßt also nur beide Backen voll Luft und preßt sie durch Zusammenziehen der Backen durch die Rohre

Rohrs eine Flamme, die ruhig weiter brennt, so lange man blast Hier brennt also Luft in Leuchtgas

Versuch 70. Daß Schwefel in Sauerstoff verbrennt, haben wir bereits in Versuch 18 gesehen Nun wollen wir aber auch einmal Sauerstoff in Schwefel verbrennen Man gibt etwa einen Fingerhut voll Schwefelblumen in ein Reagenzglas, spannt es etwas schrag in ein Stativ und erhitzt den Schwefel zum Sieden Sobald sich Schwefeldampfe zu entwickeln beginnen, bringt man ein zu einer feinen Spitze ausgezogenes, durch einen Gummischlauch mit einem Sauerstoffentwicklungsapparat verbundenes Glasrohr in das Reagenzglas (Fig 155) Bald verbindet sich der Sauerstoff mit einem lauten Knall mit dem Schwefeldampf und brennt mit blauer Flamme

Versuche zum vierten Vortrag.

(S 30 bis S 40)

Zusammensetzung der Luft

Die Zusammensetzung der Luft wird auf die Weise ermittelt, daß man einem gemessenen Luftvolumen den Sauerstoff entzieht und aus der Verminderung des Volumens den Prozentgehalt an Sauerstoff bestimmt Als sauerstoffentziehende Korper verwenden wir Phosphor und Kupfer

Versuch 71. Ein Stuck Phosphor (Vorsicht!!) wird unter Wasser mit einem Draht umwickelt und dann in ein Eudiometerrohr geschoben, in dem man in der pneumatischen Wanne 100 ccm Luft abgesperrt hat (Fig 156)

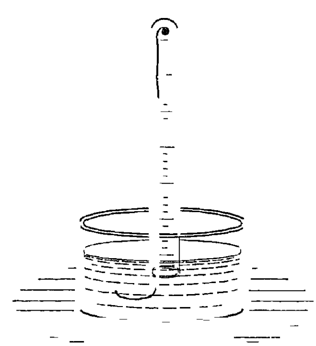


Fig 156
Analyse der Luft mit Phospor

Der Phosphor absorbiert langsam den Luftsauerstoff, und nach Verlauf einiger Stunden wird man finden, daß das Wasser in der Rohre um etwa 20 Teilstriche gestiegen ist Das Volumen ist also um 20 ccm geringer geworden, d h 100 ccm Luft enthalten etwa 20 ccm Sauerstoff Man nimmt nun das Eudiometer aus dem Wasser und bringt einen brennenden Span in das zuruckgebliebene Gas Er erlischt sofort Luft besteht also aus etwa 20 % Sauerstoff und 80 % eines die Verbrennung nicht unterhaltenden Gases Stickstoff

Versuch 72 Man fullt eine ungefahr 100 ccm fassende Kochflasche bis zum Rand mit Wasser und versieht sie darauf mit Stopfen, Trichter-

rohr und Gasableitungsrohr Dadurch wird naturlich etwas Wasser aus der Flasche verdrangt Man nimmt nun den Stopfen mit den Röhren wieder ab und mißt mit einer Mensur, wieviel Kubikzentimeter Wasser sich jetzt noch in der Kochflasche befinden. Nehmen wir an, es seien 94. Nun wird die Kochflasche vollstandig entleert und der in der Abbildung 157 wiedergegebene Apparat zusammengestellt

A ist die leere Kochflasche, B eine mit etwas starker Kali- oder Natronlauge beschickte Waschflasche, C ein mit Chlorcalcium gefüllter Trockenturm An ihn schließt sich die Röhre D Sie ist aus schwer schmelzbarem Glas angefertigt und mit blanken Kupferspanen gefüllt. Die aus ihr entweichenden Gase werden in der pneumatischen Wanne in einer Mensur E aufgefangen Um den Apparat in Betrieb zu setzen, werden zunachst die Kupferspane in D stark erhitzt Dann treibt man

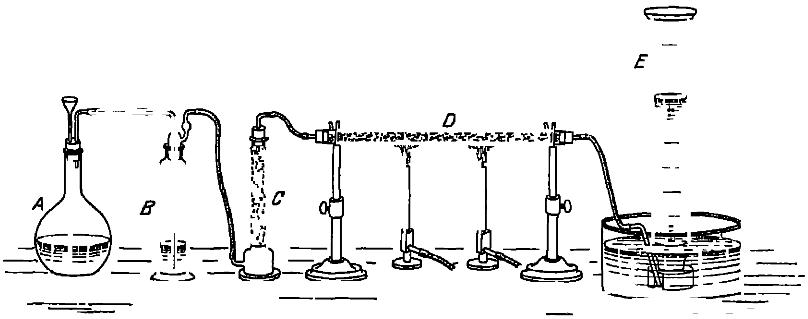


Fig 157
Analyse der Luft mit gluhendem Kupfer

durch sehr langsames Eingießen von Wasser in A die in der Kochflasche enthaltene Luft in schwachem Strome durch den Apparat Sie wird in B von Kohlendioxyd befreit, in C getrocknet und gelangt dann nach D, wo ihr von dem gluhenden Kupfer aller Sauerstoff entzogen wird Es sammelt sich infolgedessen in der Mensur E Stickstoff an Nachdem samtliche Luft aus der Kochflasche durch Wasser verdrangt ist, wartet man, bis der Stickstoff in der Mensur Zimmertemperatur angenommen hat, und liest dann sein Volumen ab, wahrend man die Mensur so tief in Wasser senkt, daß es innen und außen gleich hoch steht Angenommen, das Volumen sei x ccm, so hat man folgende Berechnung · 94 ccm Luft enthalten x ccm Stickstoff, dies entspricht $\frac{x \cdot 100}{94}$ % Stickstoff (Man wird bei diesem Versuch ein etwas zu hohes Resultat erhalten, da die Luft, die sich in dem Schlauch zwischen D und E befindet, in die Mensur gelangt, ohne daß ihr vorher der Sauerstoff durch das Kupfer entzogen worden ware Man wahle deshalb den Schlauch möglichst kurz)

Versuche mit Ammoniak

Ammoniak kann dargestellt werden

1. durch Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff in statu nascendi,
2. durch Vereinigung von Stickoxyd und Wasserstoff unter Vermittlung eines Katalysators,
3. durch Reduktion von Salpetersäure mit Wasserstoff in statu nascendi

Versuch 73. In einem mit Gasableitungsrohr versehenen Reagenzglas erhitzt man ein Gemisch aus 1 g Kaliumhydroxyd und 20 g Eisenpulver, das man in einer Reibschale gut zusammengerieben hat Nach Verdrangung der Luft wird eine Probe des sich entwickelnden Gases aufgefangen durch seine Brennbarkeit erweist es sich als Wasserstoff In derselben Weise erhitzt man nun 20 g Eisenpulver mit 1 g Salpeter Es entweicht Stickstoff Nun vereinigt man beide Versuche, indem man 40 g Eisenpulver mit 1 g Kaliumhydroxyd und 1 g Salpeter erhitzt Das entweichende Gas riecht stechend und blaut rotes Lackmuspapier es ist Ammoniak

Versuch 74. Wie wir eben sahen, vereinigen sich Stickstoff und Wasserstoff wohl in statu nascendi zu Ammoniak, nicht aber in freiem Zustand Unter Umstanden kann man aber Stickstoffverbindungen (Stickoxyd) zur Vereinigung mit Wasserstoff zwingen, namlich dadurch, daß man einen Katalysator in Gestalt von fein verteiltem Platin oder Eisenoxyd anwendet Zur Ausfuhrung dieses Versuchs dient folgender Apparat

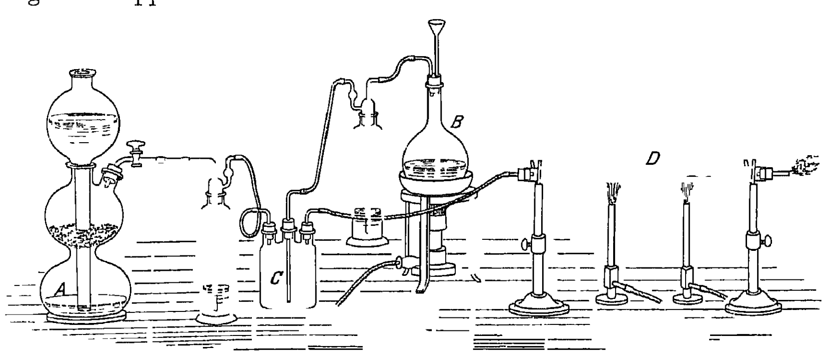


Fig 158
Darstellung von Ammoniak aus Wasserstoff und Stickoxyd

A (Fig 158) ist der Wasserstoffentwicklungsapparat Das Gas gelangt nach dem Durchgang durch eine mit Wasser beschickte Waschflasche in die dreihalsige Woulffsche Flasche C die als Mischgefaß dient.

Durch den zweiten Hals wird nämlich Stickoxyd eingeleitet, das man in B aus Kupfer und Salpetersäure herstellt (siehe Vers. 99). Das Gasgemisch kommt dann in das aus schwer schmelzbarem Glas hergestellte Rohr D, in dem gepulvertes Eisenoxyd erhitzt wird, und vereinigt sich dort zu einem Gemisch aus Ammoniak und Wasserdampf. — Man verdrängt zunächst alle Luft aus dem Apparat, indem man ihn einige Zeit von Wasserstoff durchströmen läßt. Dann unterbricht man den Gasstrom wieder und setzt die Entwicklung von Stickoxyd in Gang. Solange das in die Woulffsche Flasche gelangende Gas noch rot gefärbt ist, wird es in einen Abzug geleitet. Erst nachdem es vollkommen farblos geworden ist, öffnet man den Wasserstoffhahn wieder und erhitzt des Eisenoxyd in D. Der Wasserstoffstrom muß etwa $2\frac{1}{2}$ mal stärker sein als der Stickoxydstrom, was sich nach der Anzahl der Gasblasen, die durch die Waschflaschen passieren, regeln läßt. Das bei D entweichende Ammoniak läßt sich durch den Geruch und durch Lackmuspapier leicht nachweisen:

$$2\,NO + 5\,H_2 = 2\,NH_3 + 2\,H_2O$$

Versuch 75. Man schütte eine kleine Menge eines Gemischs von gleichen Teilen Eisen- und Zinkpulver in ziemlich starke Kalilauge und erwärme. Es entsteht Wasserstoff (siehe S. 187). Man gibt nun etwas verdünnte Salpetersäure zu, aber nur so viel, daß die Flüssigkeit ihre alkalische Reaktion nicht verliert. Sie wird durch den Wasserstoff in statu nascendi reduziert, und es entsteht Ammoniak.

Auch beim Verbrennen und Verfaulen organischer Substanzen entsteht Ammoniak.

Versuch 76. Man unterwirft 25 g grob gepulverter Knochen der trocknen Destillation (siehe S. 114), indem man sie in einer Retorte stark erhitzt und die entstehenden Gase in eine Waschflasche mit Wasser leitet. Ein Teil löst sich im Wasser und färbt es braun, ein anderer entweicht unter Verbreitung eines fürchterlichen Geruchs. Das braun gewordene Waschwasser bläut Lackmuspapier infolge seines Gehalts an Ammoniak. —

Wir haben nun Ammoniak auf verschiedene Arten aus seinen Elementen a u f g e b a u t. Nun wollen wir es auch in seine Elemente z e r l e g e n.

Versuch 77. In einer Kochflasche A (Fig. 159) wird Ammoniaklösung zum Sieden erhitzt.

Das dadurch entwickelte gasförmige Ammoniak durchstreicht eine mit Kalk- und Kaliumhydroxydstücken gefüllte Trockenvorrichtung und gelangt dann in eine Kugelröhre C, in der ein Stück metallisches Kalium erhitzt wird. Sobald sich das Metall mit einer grünlichen Schicht bedeckt, kann man das aus der spitz ausgezogenen Glasröhre ausströmende

Gas anzünden. Es ist Wasserstoff, während der Stickstoff des Ammoniaks von dem Kalium zurückgehalten wird. Es bildet sich eine grünliche Kalium-Stickstoffverbindung, die sich mit Wasser äußerst lebhaft zersetzt. (Vorsicht! Schutzbrille aufsetzen und höchstens erbsengroße Stückchen ins Wasser werfen!)

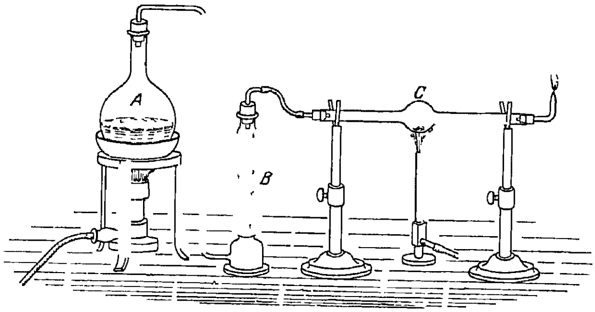


Fig. 159.
Zersetzung von Ammoniak durch Kalium.

Versuch 78. (Löslichkeit des Ammoniaks in Wasser und alkalische Reaktion.) Siehe S. 35.

Versuch 79. Ammoniakgas ist unter normalen Umständen nicht brennbar. Wenn man es aber, vordem man es mit einer Flamme in Berührung bringt, stark erhitzt, dann läßt es sich anzünden. Man entwickelt durch Kochen von möglichst konzentrierter Ammoniaklösung gasförmiges Ammoniak und läßt es aus einer spitz ausgezogenen Glasröhre ausströmen. Die Röhre wird kurz vor ihrer Mündung durch einen Bunsenbrenner stark erhitzt, worauf sich das ausströmende Gas anzünden läßt und mit gelbgrüner Flamme verbrennt. (Fig. 160.)

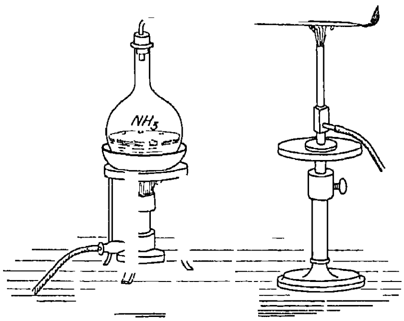


Fig. 160.
Verbrennung des Ammoniaks.

Versuch 80. Man kann unter Verwendung von Sauerstoff auch eine umgekehrte Flamme herstellen, indem man Sauerstoff in Ammoniak verbrennt. In eine Kochflasche mit siedendem Ammoniak wird, nachdem alle Luft verdrängt ist, ein mit dem Sauerstoffentwicklungsapparat verbundenes, nach oben umgebogenes Glasrohr einige Zentimeter tief eingeführt. Man entzündet dann das aus dem Flaschenhals ausströmende

Ammoniak-Sauerstoffgemisch, es erfolgt dabei eine schwache, gefahrlose Explosion Nun senkt man das Sauerstoffrohr so tief ein, daß sich die Ausströmöffnung nur noch 1 cm über der Oberfläche des Ammoniaks befindet, worauf sich eine grüngelbe Sauerstoffflamme, die in Ammoniakgas brennt, im Innern der Flasche zeigt (Fig 161)

Versuch 81. Man halte einen mit Ammoniak befeuchteten Glasstab über ein Gefäß mit Salzsäure Es bilden sich dichte weiße Nebel von Ammoniumchlorid (Salmiak)

$$NH_4OH + HCl = NH_4Cl + H_2O$$ (Siehe S 60)

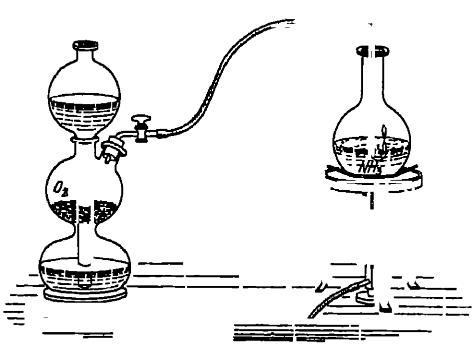


Fig 161
Umgekehrte Verbrennung des Ammoniaks

Versuch 82. Einige Körnchen Ammoniumchlorid werden in einem Uhrglas mit einem Tropfen Natronlauge übergossen, über das Ganze deckt man ein zweites Uhrglas, das auf seiner Innenseite einen Streifen feuchtes rotes Lackmuspapier trägt Der Lackmusstreifen wird gebläut, da das Ammoniumhydroxyd durch das stärkere Natriumhydroxyd aus seinen Verbindungen ausgetrieben wird

$$NH_4Cl + NaOH = NH_4OH + NaCl$$

Diese Probe auf Ammoniak ist äußerst empfindlich

Versuche mit Stickstoff und Stickoxyden

Außer auf die in Versuch 72 besprochene Art kann man reinen Stickstoff auch auf folgende Weise erhalten

Versuch 83. Man übergießt 70 g Natriumnitrit (salpetrigsaures Natron) in einer mit Trichterrohr und Gasableitungsrohr versehenen Kochflasche mit 5 ccm Ammoniak und einer konzentrierten Lösung von 200 g Ammoniumsulfat und erwärmt gelinde Es entwickelt sich ein regelmäßiger Strom von Stickstoff

***Versuch 84.** Man kann auch durch Zersetzung von Ammoniak mit Chlor Stickstoff erhalten

$$8\,NH_3 + 3\,Cl_2 = 6\,NH_4Cl + N_2$$

Dieser Versuch ist aber höchst gefährlich (!!) und im Privatlaboratorium deshalb nicht anzustellen! Es kann sich nämlich

bei dieser Reaktion der wegen seiner fürchterlichen Explosionswirkungen berüchtigte Chlorstickstoff bilden.

Versuch 85. Man dreht 1 g Magnesiumdraht zu einem Bündel zusammen und verbrennt es. Es entsteht neben Magnesiumoxyd auch Magnesiumnitrid, das beim Auskochen mit Wasser Ammoniak liefert (siehe S. 37). —

Stickstoff bildet folgende Oxyde:

N_2O_5 Stickstoffpentoxyd (Salpetersäureanhydrid)
NO_2 (N_2O_4) Stickstoffdioxyd (Untersalpetersäure [veraltete Bezeichnung])
N_2O_3 Stickstoffsesquioxyd (Salpetrigsäureanhydrid)
NO Stickstoffoxyd
N_2O Stickstoffoxydul (Lachgas, Untersalpetrigsäureanhydrid)

Reines Stickstoffpentoxyd kann man durch Einwirkung von Chlor auf Silbernitrat erhalten, wobei Chlorsilber und Salpetersäureanhydrid entstehen:

$$4\,AgNO_3 + 2\,Cl_2 = 4\,AgCl + O_2 + 2\,N_2O_5$$

Der Versuch ist aber, da er unter Ausschluß jeder Spur von Feuchtigkeit ausgeführt werden muß, nicht leicht anzustellen.

Versuch 86. Wie wir in Versuch 82 sahen, läßt sich eine Base durch eine stärkere aus ihren Verbindungen austreiben. Ebenso gelingt es auch, eine Säure mit Hilfe einer stärkeren Säure aus ihren Salzen zu erhalten. In dem auf Seite 51 abgebildeten Apparat destilliere man 30 g salpetersaures Kalium mit so viel konzentrierter Schwefelsäure, daß das Salz von der Flüssigkeit vollkommen bedeckt wird. In der Vorlage, die bei diesem Versuch nur mit Wasser gekühlt zu werden braucht, verdichtet sich bald eine rötlichgelbe Flüssigkeit, die blaues Lackmuspapier intensiv rötet. Es ist Salpetersäure, sie ist in reinem Zustand vollkommen farblos und bei diesem Versuch nur infolge der Beimengung von Stickstoffoxyden etwas dunkel gefärbt. Der Rückstand in der Retorte besteht, je nach der Menge der verwandten Schwefelsäure, aus Kaliumsulfat, K_2SO_4, oder saurem Kaliumsulfat, $KHSO_4$.

$$KNO_3 + H_2SO_4 = KHSO_4 + HNO_3$$

Versuch 87. Salpetersäure wird sehr leicht reduziert. Schon unter dem Einfluß des Lichtes zersetzt sie sich, noch leichter aber durch die Wirkung des Wasserstoffs in statu nascendi, der entsteht, wenn man Metalle in ihr auflöst. In einem Reagenzglas übergieße man einige Kupferschnitzel mit mäßig starker Salpetersäure und erwärme gelinde. Das Kupfer löst sich unter Entwicklung von Wasserstoff, der sofort die überschüssige Salpetersäure zu Stickstoffdioxyd,

Stickstoffoxyd usw. reduziert. Das Stickstoffdioxyd entweicht in Form **sehr giftiger** brauner Dämpfe. (Man arbeite deshalb unter dem Abzug und hüte sich sie einzuatmen.) Die Lösung ist blau gefärbt und enthält Kupfernitrat.

Versuch 88. Man lasse (unter dem Abzug) aus einer Pipette einen Tropfen konzentrierte Salpetersäure auf ein Stück glühende Holzkohle fallen. Die Kohle flammt auf, da die Salpetersäure durch die Hitze in Sauerstoff und Stickstoffoxyde gespalten wird.

Versuch 89. Ein in Salpetersäure getauchter Kork wird gelb, infolge der Bildung komplizierter organischer Verbindungen (u. a. Pikrinsäure). Ebenso verhält sich Haut, Wolle, Seide usw.

Versuch 90. Zur Darstellung von Stickstoffdioxyd erhitzt man in einer Retorte 50 g fein zerriebenes Bleinitrat und leitet die sich reichlich entwickelnden rotbraunen Dämpfe in eine Vorlage, die mit einer Kältemischung möglichst kühl gehalten wird. Es verdichtet sich eine rotbraune Flüssigkeit, die aus Stickstoffdioxyd besteht. Kühlt man das flüssige Dioxyd sehr stark ab, dann wird es schließlich ganz farblos. Sein Molekül ist in diesem Zustand polymerisiert, d. h. es besteht aus zwei aneinandergelagerten Molekülen NO_2, hat also die Zusammensetzung N_2O_4. (Wegen der außerordentlichen Giftigkeit des Stickstoffdioxyds darf dieser sowie der folgende Versuch nur unter einem Abzug oder im Freien angestellt werden.) Der bei dem Versuch gleichzeitig entstehende Sauerstoff kann durch einen an die Mündung der Vorlage gehaltenen glimmenden Span leicht nachgewiesen werden.

Versuch 91. Man läßt etwas möglichst stark gekühltes Stickstoffdioxyd in einem Reagenzglas unter dem Abzug stehen, bis es Zimmertemperatur angenommen hat. Man wird dabei die Beobachtung machen, daß sich die Flüssigkeit immer tiefer braunrot färbt, je wärmer sie wird. Schließlich stellt man das Reagenzglas in ein Becherglas mit 35⁰ warmem Wasser. Das Dioxyd gerät ins Sieden, und es entwickeln sich reichlich die bekannten, erstickend riechenden braunen Dämpfe. Durch die Wärme wurde das farblose Doppelmolekül N_2O_4 wieder in zwei gefärbte NO_2-Moleküle gespalten. Würde man den braunen Dampf noch stärker erhitzen, so würde er schließlich wieder entfärbt werden, da er sich in farbloses Stickstoffoxyd und Sauerstoff spalten würde.

$$2\,NO_2 = 2\,NO + O_2$$

Versuch 92. Das Stickstoffdioxyd gibt leicht Sauerstoff ab, was sich auf einfache Weise zeigen läßt. Man erhitze in einem Reagenzglas etwas rote, rauchende Salpetersäure (eine Auflösung von Stickstoff-

dioxyd in Salpetersäure) und halte ein Stück glühende Kohle in den Dioxyddampf. Das Glühen wird sofort lebhafter, und wenn man die Kohle in die Flüssigkeit eintaucht, entsteht eine lebhafte Flamme (Vorsicht, Schutzbrille!)

Die Darstellung des Stickstoffsesquioxyds, N_2O_3, ist schwierig und bietet für uns kein besonderes Interesse. Man erhält es durch Zersetzung von Natriumnitrit mit Schwefelsäure und Verdichten der entweichenden Gase bei sehr niedriger Temperatur als indigoblaue Flüssigkeit, die bei — 111° zu blaßgrünen Krystallen erstarrt (Helbig, Erdmann). Mit Wasser bildet es die salpetrige Säure

$$N_2O_3 + H_2O = 2\,HNO_2$$

Die Salze dieser Säure heißen Nitrite.

Versuch 93. Eine Lösung von Natriumnitrit säure man mit einem Tropfen Salpetersäure an, um die salpetrige Säure aus dem Salz frei zu machen. Man halte dann einen Streifen Jodkalistärkepapier in die Lösung; er wird sofort blau, da die salpetrige Säure Jod aus Jodkali freimacht

$$HNO_2 + KJ = KOH + NO + J$$

Versuch 94. Will man das Stickstoffsesquioxyd nicht verflüssigen, sondern nur zeigen, daß es das Anhydrid der salpetrigen Säure ist, dann bietet der Versuch keine Schwierigkeiten. Wir stellen das Sesquioxyd durch Reduktion der Salpetersäure mit Arsenigsäureanhydrid her. Man übergießt in einer Retorte etwas Arsenigsäureanhydrid (Arsentrioxyd, Arsensesquioxyd, siehe S. 102) mit konzentrierter Salpetersäure. Das sich entwickelnde Stickstoffsesquioxyd wird in Wasser geleitet, mit dem es sich zu salpetriger Säure verbindet, was sich durch die Jodkalistärkereaktion leicht nachweisen läßt. Das Arsenigsäureanhydrid (sehr giftig! Vorsicht!) ist durch die Salpetersäure zu Arsensäure oxydiert worden, während aus der Salpetersäure durch Sauerstoffabgabe Salpetrigsäureanhydrid entstanden ist

$$As_2O_3 + 2\,HNO_3 + 2\,H_2O = 2\,H_3AsO_4 + N_2O_3$$

Versuch 95. Salpetrige Säure kann auch durch Reduktion von Salpetersäure mit naszierendem Wasserstoff erhalten werden. Verdünnte Salpetersäure wird mit einigen Tropfen Jodkalistärkelösung (siehe S. 301) versetzt, dann werfe man einige Stückchen Zink in die Lösung, worauf sie sofort blau wird, da der entwickelte Wasserstoff in statu nascendi die Salpetersäure zu salpetriger Säure reduziert. —

Starke Flammen und elektrische Funken bewirken bei längerdauernder Einwirkung auf atmosphärische Luft eine Vereinigung ihrer Bestandteile Sauerstoff und Stickstoff zu Salpetrigsäureanhydrid, N_2O_3, das dann mit Wasser salpetrige Säure bildet. So lassen sich Spuren

dieser Verbindung nach starken Gewittern im Regenwasser nachweisen, und durch die Wirkung des elektrischen Lichtbogens auf die Luft werden so nennenswerte Mengen an Stickoxyden gebildet, daß man an Orten, an denen Elektrizität billig zu haben ist (Amerika, Schweden) schon Verfahren zur Verwertung des Luftstickstoffs auf diese Reaktion begründet hat

Versuch 96. Man spannt ein Eudiometerrohr mit der Öffnung nach oben in ein Stativ und laßt zwischen den eingeschmolzenen Platindrahten die Funken einer möglichst großen Elektrisiermaschine oder eines Induktionsapparats überschlagen

Nach Verlauf einiger Stunden gießt man 5 ccm Wasser in das Rohr, verschließt die Öffnung mit dem Daumen und schuttelt einige Male um, worauf sich meistens in dem Wasser salpetrige Saure durch die Jodkalistarkereaktion nachweisen laßt

Versuch 97. Man halt ein Stuck brennenden Magnesiumdrahts in einen Glaszylinder, gibt, nachdem das Magnesium erloschen ist, etwas Wasser zu und schuttelt um Auch hier laßt sich salpetrige Saure nachweisen[1]). —

Die Nitrite entstehen durch Schmelzen der Nitrate unter Abgabe von Sauerstoff, z. B

$$2\,KNO_3 = 2\,KNO_2 + O_2$$

und durch Reduktion von Nitraten durch Metalle.

Versuch 98. Man uberschichte in einem hessischen Tiegel 40 g Blei mit 20 g Kaliumnitrat und bringe die Masse zum Schmelzen Nach dem Erkalten lauge man mit Wasser aus Die Lösung enthalt jetzt Kaliumnitrit, wovon man sich durch Zugabe von Jodkalistarkelösung und Ansauern mit Salpetersaure leicht überzeugen kann:

$$2\,KNO_3 + 2\,Pb = 2\,KNO_2 + 2\,PbO$$

(Niemals darf man bei Schmelzversuchen ohne Schutzbrille in den Tiegel sehen!)

Versuch 99. Das Stickstoffoxyd laßt sich leicht aus Salpetersaure und Kupfer herstellen Man ubergießt in einer mit Trichter- und Gasableitungsrohr versehenen Kochflasche Kupferschnitzel mit maßig starker Salpetersäure und erwarmt gelinde Es entwickelt sich zunachst braunes Stickstoffdioxyd, aber nach einiger Zeit erscheint das Innere der Kochflasche vollkommen farblos Man fangt nun das Gas in der pneumatischen Wanne auf und füllt einige Zylinder

[1]) Sollte der Nachweis der salpetrigen Saure bei den Versuchen 96 und 97 nicht gelingen, so versuche man es einmal so, daß man erst die Flussigkeit durch Eindampfen konzentriert und gebe dann nur einen Tropfen Jodkalistärkelosung zu

Versuch 100. Man stellt auf einen mit Stickstoffoxyd gefüllten und mit einer Glasplatte verschlossenen Zylinder einen anderen, der Luft enthält.

Wenn man die die Mündungen bedeckende Glasplatte wegzieht, so bilden sich dichte braunrote Wolken von Stickstoffdioxyd. Stickstoffoxyd ist also an der Luft nicht beständig, indem es sofort unter Sauerstoffaufnahme in Stickstoffdioxyd übergeht.

$$2\,NO + O_2 = 2\,NO_2$$

Diese Reaktion ist sehr wichtig für die Darstellung der Schwefelsäure.

Versuch 101. In ein mit Stickstoffoxyd gefülltes Reagenzglas gießt man etwas kalt gesättigte Ferrosulfatlösung. Man verschließt möglichst rasch wieder mit dem Daumen und schüttelt einige Male um. Die Eisenvitriollösung färbt sich dunkel infolge der Bildung einer komplizierten Eisensulfat-Stickstoffoxydverbindung. (Die Ferrosulfatlösung darf nicht erwärmt werden, da sie sonst in Ferrisulfat übergeht!)

Versuch 102. Auf der durch den vorigen Versuch erläuterten Reaktion beruht ein sehr empfindlicher Nachweis der Salpetersäure, salpetrigen Säure und ihrer Salze.

Zu einem halben Reagenzglas voll Wasser fügt man 3 Tropfen konzentrierter Salpetersäure und 2 ccm kalt gesättigter Ferrosulfatlösung. Darauf läßt man langsam und ohne das Glas zu erschüttern etwas konzentrierte Schwefelsäure an der Wand des Glases herablaufen. Die schwere Säure sinkt zu Boden, und es entstehen zwei Flüssigkeitsschichten. An der Berührungsstelle der beiden Schichten bildet sich ein dunkler Ring, der aus der erwähnten Stickstoffoxydverbindung besteht, und der je nach der Konzentration der Lösungen dunkelbraun bis amethystfarben erscheint (Fig. 162.). Der Versuch gelingt natürlich auch mit Salzen der Salpetersäure. Salpetrige Säure und Nitrite geben den dunklen Ring schon bei Zusatz verdünnter Schwefelsäure, während bei Salpetersäure und Nitraten die Reaktion erst mit konzentrierter Schwefelsäure erfolgt.

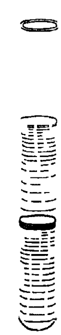


Fig. 162. Nachweis der Salpetersäure.

Versuch 103. Ein mit Stickstoffoxyd gefülltes Reagenzglas wird mit der Mündung nach unten in Kalilauge getaucht. Durch ein gebogenes Glasrohr bringt man etwas Luft in das Glas, worauf die Kalilauge rasch in ihm in die Höhe steigt, da das gebildete Stickstoffdioxyd von ihr vollkommen absorbiert wird.

Versuch 104. In einen kleinen Zylinder mit Stickstoffoxyd gebe man ein paar Tropfen Schwefelkohlenstoff, verschließe schnell mit dem Handballen, schwenke ein paarmal um und entzunde das Gasgemisch Es verpufft mit blendendem blauen Licht, das sehr reich an ultravioletten Strahlen ist

Versuch 105. Die Darstellung des Stickstoffoxyduls, N_2O, gelingt leicht durch Zersetzung des Ammoniumnitrats, das sich beim Erhitzen in Stickstoffoxydul und Wasser spaltet

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2\,H_2O$$

Der Versuch ist aber nur dann gefahrlos, wenn er mit der nötigen Vorsicht genau nach der Anleitung angestellt wird, andernfalls können leicht Explosionen infolge zu heftiger Zersetzung des Ammoniumnitrats erfolgen, und man tut gut, auf alle Falle eine Schutzbrille aufzusetzen

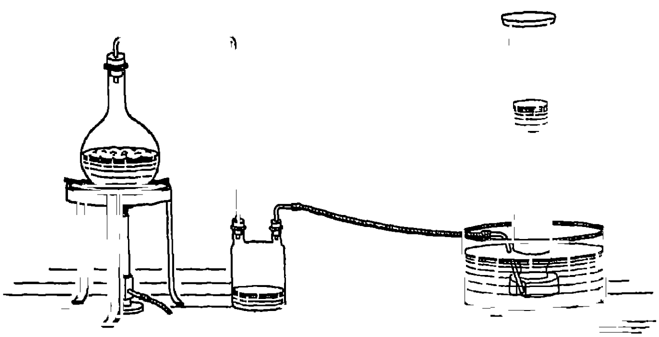


Fig 163
Darstellung von Stickstoffoxydul

und die Gasentwicklungsflasche nicht zu fest zu verkorken 15 g Ammoniumnitrat werden zunachst 10 Minuten in einer Abdampfschale bis auf etwa 70° erhitzt, um die Krystalle zu trocknen Das vollkommen trockne Salz fullt man noch warm in eine mit Gasableitungsrohr versehene Kochflasche, die mit einer leeren, zweihalsigen Woulffschen Flasche verbunden ist (Fig. 163) Von da leitet man das Gas in die mit warmem Wasser gefullte pneumatische Wanne Man erhitzt nun vorsichtig auf dem Drahtnetz, und sobald das Salz zu schmelzen beginnt, schraubt man die Flamme ganz klein und heizt erst dann fur einen Augenblick wieder etwas starker, wenn die Gasentwicklung sehr nachlassen sollte. Der Versuch darf nur kurze Zeit in Gang gehalten werden, so daß noch eine betrachtliche Menge unzersetzten Ammoniumnitrats in der Flasche zuruckbleibt Wollte man ihn bis zur vollstandigen Zersetzung fortfuhren, hatte man mit Sicherheit eine Explosion zu gewartigen — Die

dem Stickstoffoxydul beigemengten Wasserdampfe kondensieren sich größtenteils in der Woulffschen Flasche

Versuch 106. Auch durch Reduktion von Salpetersäure mit naszierendem Wasserstoff läßt sich Stickstoffoxydul erhalten Man übergießt in einer mit Trichterrohr und Gasableitungsrohr versehenen Kochflasche Zink mit verdünnter Salpetersäure Das sich entwickelnde, aus Stickstoffdioxyd, Stickstoffoxyd, Stickstoffoxydul und freiem Stickstoff bestehende Gasgemisch wird durch eine mit kalt gesättigter Ferrosulfatlösung beschickte Waschflasche geleitet und dann in der pneumatischen Wanne in warmem Wasser in mehreren Zylindern aufgefangen Falls die Gasentwicklung nachlassen sollte, gießt man etwas konzentrierte Salpetersäure durch das Trichterrohr nach Die Temperatur darf in der Gasentwicklungsflasche nicht zu sehr ansteigen, da sonst zu viel freier Stickstoff entsteht, man stelle sie also gegebenen Falles in kaltes Wasser Dieser Versuch ist gleichzeitig eine schöne Veranschaulichung der verschiedenen „Abbauprodukte der Salpetersäure durch Reduktion Es entstehen gleichzeitig Stickstoffdioxyd (braune Dämpfe), Stickstoffoxyd (Absorption in der Waschflasche), Stickstoffoxydul und Stickstoff Sollte mit dem auf diese Art erhaltenen Gase einer der jetzt zu beschreibenden Verbrennungsversuche mißlingen, so kommt das daher, daß die Beimengung an Stickstoff zu groß ist

Versuch 107. Stickstoffoxydul gibt sehr leicht Sauerstoff ab In einen mit dem Gas gefüllten Zylinder halte man einen brennenden Holzspan Er verbrennt so lebhaft wie in reinem Sauerstoff Immerhin ist aber eine gewisse Temperaturerhöhung zur Spaltung des Stickstoffoxydulmoleküls nötig, was daraus hervorgeht, daß ein Holzspan, der nur glimmt, in dem Gas erlischt Im übrigen lassen sich alle bei dem Sauerstoff beschriebenen Verbrennungsversuche auch mit Stickstoffoxydul ausführen

Die zum Stickstoffoxydul (Untersalpetrigsäureanhydrid) gehörende untersalpetrige Säure $H_2N_2O_2$ ist sehr unbeständig und explosiv Sie bildet weiße Krystallblättchen Ihre Salze, die Hyponitrite können durch Reduktion der entsprechenden Nitrate mit aus Natriumamalgam entwickeltem naszierenden Wasserstoff erhalten werden

Salze des Ammoniaks — Weitere Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs

Das Ammoniak verhält sich wie eine Base bestehend aus dem einwertigen Radikal (siehe S 127) NH_4— „Ammonium mit der dazugehörigen die basischen Eigenschaften hervorbringenden Hydroxylgruppe —OH (siehe S 47) Es sind schon viele Versuche gemacht

rden, das Ammonium zu isolieren, jedoch scheint es frei nicht beändig zu sein, was auch durchaus mit der Theorie im Einklang steht ıhe S 165) Daß sich das Radikal NH_4— aber wirklich wie ein ıenbildendes Element, mit andern Worten wie ein Metall, verhalt, t sich leicht zeigen

Versuch 108. Etwas Natriumamalgam (siehe Versuch 47) wird einem Becherglas mit einer ziemlich starken Losung von Chlorammoım ubergossen Es blaht sich sehr stark auf, wird so weich, daß man kneten kann, und schwimmt schließlich auf der Chlorammoniumung Es hat sich das Amalgam des „Ammoniums" gebildet, woraus ıtlich hervorgeht, daß das Radikal metallische Eigenschaften haben ıß Leider zerfallt das interesante Amalgam sehr schnell in Wasserff, Ammoniakgas und Quecksilber

$$NaHg + NH_4Cl = NH_4Hg + NaCl$$

Versuch 109. Ein weiterer Beweis fur die metallische Natur des ımoniums besteht darin, daß man Ammoniumamalgam auch durch ıktrolyse erhalten kann, wobei sich das Radikal NH_4 genau wie ein tall am negativen Pol abscheidet, wenn man nur dafur sorgt, daß es ·t Quecksilber vorfindet, mit dem es das wenigstens einigermaßen ıtandige Ammoniumamalgam bilden kann

Es wird eine kalt gesattigte Lösung von Ammoniumsulfat in ein ɔherglas gefullt und so viel Quecksilber zugegeben, daß der Boden des ɔherglases davon bedeckt wird

Als negative Elektrode verwendet man einen Platindraht, den man ·ch einen dunnen Gummischlauch („Ventilschlauch" fur Fahrradventile) gesteckt hat Nur die in das Quecksilber tauchende Spitze darf nicht von Gummi bedeckt sein Als positive Elektrode dient ein in die Ammoniumsulfatlosung gehangter Kupferdraht, den man noch mit einem Stuckchen Platinblech versehen kann (Fig 164) Sobald man den Apparat mit den Polen einer 2—4 zelligen, hintereinander ɔhalteten Akkumulatorenbatterie verbindet, beginnt die Bildung Ammoniumamalgams —

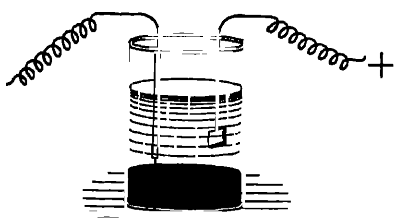


Fig 164
Elektrolytische Darstellung des Ammoniumamalgams

Da sich das Ammonium wie ein Metall verhalt, dessen Hydroyxd (wasserige) Ammoniak ist, kann es naturlich auch mit Sauren Salze len. Wir haben das Ammoniumchlorid (Versuch 81), das Ammonium-

nitrat (Versuch 105) und auch das Ammoniumsulfat $(NH_4)_2SO_4$, bereits kennen gelernt. Es sind sämtlich weiße, gut krystallisierende und leicht in Wasser lösliche Salze, die durch Neutralisation von Ammoniak mit den betreffenden Säuren und Abdampfen leicht erhalten werden können.

Außer dem Ammoniak gibt es noch andere Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs, von denen wir hier die Stickwasserstoffsäure, HN_3, und das Hydrazin, N_2H_4, erwähnen wollen. Stickwasserstoffsäure ist nicht leicht darzustellen. Sie bildet eine wasserhelle, giftige und explosive Flüssigkeit. Ihre Salze bestehen nur aus Metall und Stickstoff und sind alle sehr explosiv.

Versuch 110. Eine Hydrazinverbindung läßt sich leicht nach einem von Raschig angegebenen Verfahren erhalten. In einer Kochflasche werden 200 ccm Ammoniak (20 %) mit 5 ccm einer Lösung von 1 g Tischlerleim in 100 ccm Wasser und dann mit 100 ccm einer Natriumhypochloritlösung[1]) versetzt. Man kocht eine halbe Stunde, kühlt dann schnell unter der Wasserleitung ab und gibt 20 ccm verdünnte Schwefelsäure zu. Man erhält nach 12stündigem Stehenlassen prachtvolle Krystalle von Hydrazinsulfat, $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$. Die hier vor sich gehenden Reaktionen sind nicht ganz einfach zu verstehen. Durch Einwirkung von Ammoniak auf das Hypochlorit bildet sich eine Verbindung NH_2Cl (Monochloramin), die dann mit einem weiteren Molekül gasförmigen Ammoniaks salzsaures Hydrazin bildet:

$$NH_2Cl + NH_3 = N_2H_4 \cdot HCl$$

Dieses wird dann durch den Zusatz von Schwefelsäure in Hydrazinsulfat übergeführt. Der Leim hat nur den Zweck, die Lösung dickflüssiger zu machen.

Versuche zum fünften Vortrag.

(S. 40 bis S. 54.)

Ionen, Ionenreaktionen. Status nascendi. Komplexe Ionen.

Zum Beweis, daß sich chemische Umsetzungen zwischen den Ionen der beteiligten Stoffe abspielen, stelle man folgenden Versuch an.

Versuch 111. Man versetzt nacheinander Lösungen von Natriumsulfat, Kaliumsulfat, Ferrosulfat und Kupfersulfat, die man zweckmäßig in Reagenzgläsern nebeneinander aufstellt, mit einigen Tropfen

---

[1]) Das Natriumhypochlorit wird folgendermaßen hergestellt. In 180 ccm Wasser werden 63 g Natriumhydroxyd gelöst. Dazu gibt man 600 g Eis, tariert auf einer Wage und leitet so lange Chlor ein, bis die Gewichtszunahme etwa 70 g beträgt.

Bariumchloridlösung. Man erhält in sämtlichen Gläsern einen Niederschlag von weißem Bariumsulfat. Dasselbe tritt ein, wenn man statt des Bariumchlorids eine andere Bariumverbindung, z. B. Bariumhydroxyd (Barytwasser), anwendet. Daraus geht deutlich hervor, daß an der Bildung des Bariumsulfats nur die Ionen Ba und SO_4'' beteiligt sein können. An welche Elemente bzw. Säurereste diese Ionen gebunden waren, ist vollkommen gleichgültig. Es gilt einfach die Umsetzungsgleichung

$$Ba + SO_4'' = BaSO_4,$$

denn es dissoziieren die zu dem Versuch verwandten Stoffe folgendermaßen:

Natriumsulfat	Na_2SO_4	in	2 Na	SO_4''
Kaliumsulfat	K_2SO_4	„	2 K	SO_4''
Eisensulfat	$FeSO_4$	„	Fe	SO_4''
Kupfersulfat	$CuSO_4$	„	Cu	SO_4''

Wie man sieht, ist also überall das SO_4''-Ion, auf das es ankommt, vorhanden. Da nicht nur Bariumchlorid Barium-Ionen liefert, sondern z. B. auch Bariumhydroxyd in Ba (und 2 OH') dissoziiert, muß natürlich auch durch Bariumhydroxyd Bariumsulfat ausgefällt werden.

Versuch 112. Die Geschwindigkeit, mit der sich die Reaktionen zwischen den Ionen abspielen, ist im allgemeinen so groß, daß sie weit unter der Grenze der Meßbarkeit liegt, die Reaktionen also praktisch momentan verlaufen. Unter geeigneten Versuchsbedingungen gelingt es aber, die Reaktionsgeschwindigkeit so zu verzögern, daß die Zeit, die zum Ablauf der Umsetzung nötig ist, für uns wahrnehmbar wird. Man löst

1. 1,5 g Jodsäure in 1 Liter Wasser,
2. 0,7 g Natriumsulfit in 1 Liter Wasser und gibt 5 ccm gewöhnlichen Stärkekleister (bereitet nach S. 301, aber ohne Jodkalizusatz) zu.

Man mischt nun in einem großen Becherglas 50 ccm Lösung I mit 100 ccm Wasser und 20 ccm Lösung II. Die farblose Mischung versetzt man mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 ccm Säure [spez. Gew. 1,8] auf 15 ccm Wasser), rührt gut um und überläßt das Ganze sich selbst. Nach 3—6 Sekunden wird das Gemisch plötzlich blau infolge der Bildung von Jodstärke. Die Reaktion, die vor sich ging, ist folgende: Zunächst macht die Schwefelsäure aus dem Natriumsulfit die schweflige Säure frei:

$$Na_2SO_3 + H_2SO_4 = H_2SO_3 + Na_2SO_4,$$

dann wirkt die schweflige Säure auf die Jodsäure nach folgender Reaktionsgleichung ein.

$$2\,HJO_3 + 2\,H_2SO_3 = 2\,H_2SO_4 + 2\,H_2O + J_2,$$

und schließlich bildet das freie Jod mit der Stärke die blaue Verbindung. — Durch entsprechende Verdünnung der Lösungen kann man es dahin bringen, daß der Ablauf dieser Reaktionen mehrere Minuten dauert. —

Die Versuche über Elektrolyse brauchen hier nicht noch einmal ausführlich besprochen zu werden. Sie lassen sich sämtlich in dem zu Versuch 46 benutzten Apparat ausführen. Man kann in ihm verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure (unter Verwendung von Kohlestäbchen an Stelle der Platinbleche) und Salpetersäure der Elektrolyse unterwerfen, um sich davon zu überzeugen, daß stets die Wasserstoff-Ionen nach dem negativen Pol wandern und sich dort zu freien Molekülen vereinigen. An dem positiven Pol scheidet sich der Säurerest ab, unterliegt aber, da er frei nicht beständig ist, sofort einem sekundären Prozeß: er entzieht nämlich dem überschüssigen Wasser den Wasserstoff und tritt mit ihm zu der ursprünglichen Säure zusammen, z. B.

$$-SO_4'' + H_2O = H_2SO_4 + O,$$
$$-2\,NO_3' + H_2O = 2\,HNO_3 + O.$$

Die dabei freiwerdenden Sauerstoffatome lagern sich zu Doppelatomen aneinander und bilden so frei beständige Moleküle O_2. Man erhält also bei der Elektrolyse von Schwefel- und Salpetersäure an der positiven Elektrode infolge eines sekundären Prozesses Sauerstoff. Bei Salzsäure erhält man Chlor, da ja Cl'-Ionen beständig sind, sobald sie sich zu Cl_2-Molekülen zusammengelagert haben.

Bei der Elektrolyse von Salzen erhält man am negativen Pol das Metall (falls es gegen Wasser beständig ist, also nicht durch einen sekundären Prozeß vernichtet werden kann, siehe S. 47), an dem positiven den Säurerest, der aber sofort wieder dem oben geschilderten sekundären Prozeß unterliegt. Bei der Elektrolyse von Kupfersulfat würde man also auf der negativen Elektrode einen Kupferniederschlag erhalten, während sich an der positiven Sauerstoff entwickeln würde.

Bei der Elektrolyse von Basen erhält man am negativen Pol das Metall, an dem positiven Sauerstoff, da die dort freiwerdenden Hydroxylgruppen sich genau wie Säurereste verhalten:

$$2\,OH' + H_2O = 2\,H_2O + O.$$

Bei der Elektrolyse von Natronlauge würde also am negativen Pol Wasserstoff (und Natronlauge siehe S. 47), am positiven Sauerstoff entstehen müssen, während eine Elektrolyse von Kupferhydroxyd am negativen Pol Kupfer, am positiven Sauerstoff geben würde. —

Von der erhöhten Reaktionsfähigkeit der Körper in statu nascendi überzeugt man sich am besten so:

Versuch 113. Etwas verdünnte Salpetersäure wird mit Jodkalistärkelösung versetzt. Dann leitet man einen Strom Wasserstoffgas aus dem Kippschen Apparat oder der Gasentwicklungsflasche durch die Flüssigkeit. Man wird keine Spur einer Blaufärbung erhalten, da dem Wasserstoffmolekül H_2 lange nicht die gleiche reduzierende Kraft innewohnt wie dem Wasserstoffion $H^{\cdot}$ (= Wasserstoff in statu nascendi). Sobald man dagegen ein Stückchen Zink in die Lösung wirft, tritt durch die Wirkung des *naszierenden* Wasserstoffs augenblicklich Blaufärbung ein (vgl. Versuch 93).

Versuch 114. In einem hessischen Tiegel schmilzt man etwas Kaliumchlorat und taucht einen glimmenden Span in das flüssige Salz (Vorsicht! Schutzbrille!). Unter der Einwirkung des naszierenden Sauerstoffs verbrennt er noch viel lebhafter als in freiem Sauerstoff.

Komplexe Ionen (S. 132).

Versuch 115. Man löse etwas nach Versuch 237 bereitetes und gut gereinigtes hydroxylamindisulfosaures Kalium in kaltem Wasser. Trotzdem diese Verbindung Schwefelsäure enthält, gibt Chlorbarium keinen weißen Niederschlag, da das SO_4''-Ion Bestandteil eines komplexen Ions ist. Sobald man aber die Lösung etwas erwärmt, entsteht der weiße Niederschlag von Bariumsulfat, denn das komplexe Ion wird durch die Wärme zerstört.

Versuch 116. Man bereitet sich in zwei Reagenzgläsern eine mäßig starke Lösung eines Kobalt- und eines Nickelsalzes (Nitrat oder Chlorid). Zu beiden Lösungen gibt man so viel Kaliumcyanidlösung (Vorsicht! Äußerst giftig!), daß sich die anfangs entstehenden Niederschläge von Kobalt- und Nickelcyanid wieder auflösen. Man hat nun in beiden Flüssigkeiten komplexe Ionen, und zwar bei dem Nickel das zweiwertige Ion $[Ni(CN)_4]''$, bei dem Kobalt das vierwertige Ion $[Co(CN)_6]''''$. (Vgl. die entsprechende Eisenverbindung S. 202.) Man gießt nun die Hälfte jeder Lösung in ein anderes Reagenzglas und versetzt sie mit etwas Bromwasser und Natronlauge, es entsteht in jedem Glas ein schwarzer Niederschlag von Kobalti- und Nickelihydroxyd, $Co(OH)_3$ und $Ni(OH)_3$. Die Reste der Lösungen werden nun 10 Minuten lang zum Sieden erhitzt und darauf ebenfalls mit Bromwasser und Natronlauge versetzt. Nun entsteht nur noch ein Niederschlag von Nickelihydroxyd, während Kobalt nicht mehr ausgefällt wird. Die Erklärung dieses Versuchs ist folgende: die komplexen Ionen $[Ni(CN)_4]''$ und $[Co(CN)_6]''''$ sind sehr unbeständig und werden bereits durch den Zusatz von Bromwasser zerstört, so daß die Metalle ausgefällt werden können. Durch Kochen geht aber das komplexe Ion $[Co(CN)_6]''''$ in die sehr beständige dreiwertige Form $[Co(CN)_6]'''$ über, die durch

nwassei nicht mehr zerstort wird, wahrend $[Ni(CN)_4]''$ unverandert ·t Daher kommt es, daß nach dem Kochen nur noch Nickel efallt werden kann, worauf sich ein sehr bequemes Verfahren zur nung von Nickel und Kobalt grundet

Über Versuche zur Salzbildung Aquivalenz und Neutralisation Versuch 33 und 35—40

Versuche zum sechsten Vortrag.

(S 54 bis S 74)

Versuche mit Chlor und Chlorverbindungen

Chlor wird am bequemsten erhalten durch Oxydation der Salz- mit sauerstoffreichen Korpern, wie Mangansuperoxyd Ein anderer , der die Bereitung des Gases in Kippschen oder ahnlichen Apparaten glicht, ist der, Chlorkalk durch Salzsaure zu zersetzen

Versuch 117 Es wird ein Gasentwicklungsapparat aus Koch-he, Trichter- und Gasableitungsrohr zusammengestellt In die flasche bringt man 100—200 g reinen Braunstein in haselnuß-en Stucken und gießt durch das Trichterrohr so viel konzentrierte saure nach, daß der Braunstein bedeckt wird Darauf erwarmt maßig im Sandbad oder auf dem Drahtnetz und leitet das sich ickelnde Chlor durch einen bis auf den Boden reichenden Gummi-uch in Zylinder Wenn der Zylinder bis an den oberen Rand grungelbe Farbe des Chlors angenommen hat, ist er mit dem Gas lt und wird mit einer Glasplatte verschlossen und weggestellt t vorteilhaft, das Chlor erst in einer mit Wasser beschickten Wasch-he zu waschen Da das Gas Kork und Gummi stark angreift, mussen stopfen gut paraffiniert Gummischlauche sofort nach dem Ge-ch sorgfaltig gewaschen werden (siehe S 267) Chlor greift auch Atmungsorgane heftig an, man hute sich deshalb vor dem Ein-n des Gases und stelle alle Versuche nur unter einer Abzugs-chtung an

Versuch 118 Anstatt die Salzsaure zu dem Braunstein zu gießen, man sie auch erst wahrend des Versuchs aus Kochsalz und Schwefel- entstehen lassen ($2\,NaCl + H_2SO_4 = 2\,HCl + Na_2SO_4$) Man tzt den gleichen Apparat wie in Versuch 117 bringt in die Koch-he 50 g Kochsalz und 100 g Braunstein, die in der Reibschale gut scht und zerkleinert wurden und ubergießt dies mit 300 ccm mittel-er Schwefelsaure (gleiche Teile konzentrierte Saure und Wasser) Erwarmen entwickelt sich Chlor

Versuch 119 Auch beim Übergießen von Chlorkalk mit Salzsaure m zu den vorigen Versuchen benutzten Apparat entsteht Chlor,

und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur. Um dieses Verfahren für den Kippschen Apparat nutzbar zu machen, muß man erst den Chlorkalk zu Würfeln oder Brocken formen, weil er bei seiner gewöhnlichen, pulverigen Beschaffenheit nicht in der mittleren Kugel des Apparats liegen bleibt. Reiner Chlorkalk laßt sich selbst durch starken Druck nicht zu festen Massen formen, man mischt ihm deshalb $^1/_4$ seines Gewichts Gips bei, feuchtet das Gemenge mit so viel Wasser an, daß ein knetbarer Teig entsteht, und preßt ihn dann rasch in einem kleinen Holzrahmen zu einer flachen Scheibe aus, die man, nachdem sie hart geworden ist, in Würfel[1]) zerschneiden oder in Brocken zerschlagen kann.

Versuch 120. (Chlordarstellung nach Deacon S. 55.)

In dem Gasentwicklungsapparat A (Fig. 165) wird nach Versuch 128 (oder 129) Salzsäuregas entwickelt. Es gelangt in eine dreihalsige Woulffsche Flasche B, wo es in einer höchstens 1 cm hohen Wasserschicht gewaschen wird. Durch den zweiten Hals der

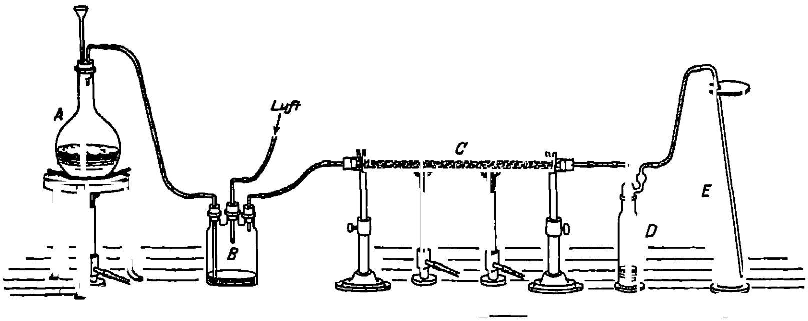


Fig. 165
Deacons Verfahren zur Chlordarstellung

Flasche wird mittels des Gebläses ein schwacher Luftstrom eingeblasen. Das Salzsäure-Luftgemisch tritt durch den dritten Hals aus und gelangt in das aus schwer schmelzbarem Glas bestehende Rohr C, das mit kupfervitriolgetränkten Bimssteinstücken gefüllt ist und nicht zu stark erhitzt wird. (Das Rohr darf nicht zum Glühen kommen.) In C vollzieht sich die Oxydation zu Chlor. Das austretende Gas wird in der wenig Wasser enthaltenden Flasche D von überschüssiger Salzsäure befreit und in dem Zylinder E aufgefangen. Den Luftstrom sowie die Erhitzung der Röhre C muß man so lange regulieren, bis man die günstigste Ausbeute an Chlor erhält. Die Füllung von C wird so hergestellt, daß man Bimsstein bis auf Erbsengröße zerkleinert, ihn durch Sieben von pulver-

[1]) Chlorkalkwürfel sind auch durch chemische Fabriken zu beziehen und, gut verschlossen, haltbar.

formigen Beimengungen befreit und die Stucke in einer Abdampfschale mit konzentrierter Kupfersulfatlosung ubergießt Man dampft dann zur Trockne und erhitzt die Bimssteinbrocken so lange, bis das Kupfersulfat vollstandig entwassert ist, was man daran erkennt, daß es eine schmutzig weiße Farbe angenommen hat Darauf wird das Material noch warm in die Rohre gefullt

Versuch 121. An einen Zylinder oder eine Kochflasche mit Chlor wird ein kleines Erlenmeyerkolbchen angesetzt, das etwas gepulvertes Antimon enthalt Durch Neigen des Kolbchens laßt man das Antimonpulver in das Chlor fallen, wo es sofort unter lebhaftem Funkenspruhen verbrennt (Fig 166)

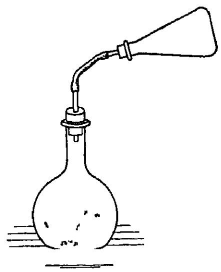


Fig 166 Antimon verbrennt in Chlor

Versuch 122. In einen mit Chlor gefullten Zylinder halte man einen mit Terpentin (einem Kohlenwasserstoff) getrankten Filtrierpapierstreifen Es entsteht eine dunkelrote Flamme, wahrend sich große Mengen Ruß abscheiden

$$\underset{\text{(Kohlenwasserstoff)}}{CH} + Cl = HCl + C$$

(Diese Formel ist naturlich nur schematisch!)

Die bei dem Versuch entstandene Salzsaure laßt sich durch Lackmuspapier leicht nachweisen

Versuch 123 Auch in den bei der Verbrennung einer Kerze entstehenden Gasen sind Kohlenwasserstoffe enthalten, denen Chlor infolge seiner großen Affinitat zum Wasserstoff diesen Bestandteil entzieht Man senke eine an einem Draht befestigte brennende Kerze in einen Zylinder mit Chlor Es entsteht eine dusterrote Flamme, und es scheiden sich große Mengen von Ruß ab

Versuch 124 Um die bleichenden Wirkungen des Chlors zu zeigen, stelle man eine rote Rose oder Nelke in einen Zylinder mit Chlor Sie wird nach einiger Zeit vollig entfarbt sein

Versuch 125. Man leite einige Zeit lang Chlor in Wasser (Abzug!) Die Flussigkeit nimmt den Geruch und die Farbe des Chlors an, da sich das Gas in ziemlich großen Mengen in ihm auflost Die Losung heißt Chlorwasser

Versuch 126 Eine große Kochflasche wird vollstandig mit frisch bereitetem Chlorwasser gefullt (erhalten durch Einleiten von Chlor in ausgekochtes und wieder abgekuhltes Wasser) und umgekehrt in eine mit gesattigter Kochsalzlosung halb gefullte Wanne oder Schale gestellt (Fig 167) Darauf setzt man den Apparat mehrere Tage lang dem

Sonnenlicht aus und wird die Beobachtung machen, daß die grunliche Farbe der Lösung allmahlich verschwindet, wahrend sich im oberen Teil der Flasche ein farbloses Gas ansammelt, das durch Prufen mit einem glimmenden Span leicht als Sauerstoff erkannt werden kann — (Wir verwenden nur deshalb Kochsalzlösung an Stelle gewöhnlichen Wassers als Sperrflüssigkeit, weil Chlor sich in reinem Wasser zu sehr lösen würde) — Man prufe dann noch die in der Flasche zurückgebliebene Flüssigkeit mit Lackmustinktur sie wird infolge der Anwesenheit von Salzsaure gerötet

$$2\,Cl_2 + 2\,H_2O = 4\,HCl + O_2$$

Chlorwasserstoff Chlorknallgas

Versuch 127. Man kann leicht die Salzsaure synthetisch aus ihren Bestandteilen Chlor und Wasserstoff erhalten, wenn man das eine der Gase in dem anderen verbrennen laßt

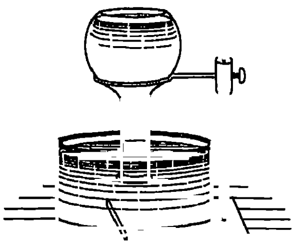


Fig 167
Zersetzung des Chlorwassers im Sonnenlicht

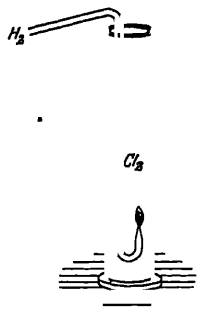


Fig 168
Synthese des Chlorwasserstoffs

Man senke eine Wasserstoffflamme in einen Zylinder mit Chlor Der Wasserstoff brennt ruhig weiter, und es entstehen dichte, weiße Nebel von Chlorwasserstoff (Fig 168) (Vorsicht! Das Einatmen von Salzsaure verursacht Hustenreiz!) Nach Beendigung des Versuches gieße man einige Kubikzentimeter Wasser in den Zylinder, schüttle um und gebe ein paar Tropfen Lackmustinktur zu, sie wird durch die gebildete Salzsaure sofort gerötet — Naturlich kann der Versuch auch umgekehrt angestellt werden, namlich so, daß man Chlor in Wasserstoff verbrennt (Vgl S 29) Das ist aber fur uns deshalb nicht sehr empfehlenswert, weil es nicht leicht ist, das Chlor in dem Wasserstoff zu entzunden, ohne daß eine Explosion infolge der Bildung von Chlorknallgas eintritt

Versuch 128 Großere Mengen gasformigen Chlorwasserstoffs lassen sich durch Zersetzung von Natrium-, Kalium- oder Ammoniumchlorid mit Schwefelsaure leicht herstellen (vgl Vers 118) Die Zersetzung wird in einer zur Gasentwicklung hergerichteten Kochflasche vorgenommen Da Chlorwasserstoffgas in Wasser außerordentlich loslich ist, kann es nicht gewaschen und nicht in der pneumatischen Wanne uber Wasser aufgefangen werden Man muß entweder Quecksilber als Sperrflussigkeit verwenden oder die Zylinder nach dem „Luftverdrangungsverfahren" (siehe S 56) fullen Um Chlorwasserstoft aus Natriumchlorid und Schwefelsaure darzustellen, nimmt man 30 g grob gepulvertes Kochsalz auf 40 ccm verdunnte Schwefelsaure (30 ccm konzentrierte Saure und 10 ccm Wasser) und erwarmt gelinde auf dem Drahtnetz, damit man einen gleichmaßigen Gasstrom erhalt

Versuch 129 Da Chlorwasserstoft in Schwefelsaure nicht loslich ist, kann man ihn sehr bequem dadurch erhalten, daß man konzentrierte Schwefelsaure in konzentrierte Salzsaure tropft Das Chlorwasserstoftgas wird dann einfach aus seiner Losung ausgetrieben

Eine zu 1/3 mit konzentrierter Salzsaure gefullte Kochflasche wird mit einem doppelt durchbohrten Korken verschlossen (Fig 169) Durch die eine Bohrung fuhrt ein Tropftrichter mit Hahn durch die andere ein Gasableitungsrohr In den Tropftrichter fullt man konzentrierte Schwefelsaure und dreht den Hahn so weit auf, daß 1—3 Tropfen in der Sekunde in die Salzsaure fallen Das entweichende Chlorwasserstoftgas wird in einer wenig Schwefelsaure enthaltenden Waschflasche getrocknet und dann in Zylinder geleitet Da Gummi stark angegriffen wird lasse man die Glasrohrchen innerhalb der Verbindungsstucke aus Kautschuk moglichst dicht aneinanderstoßen

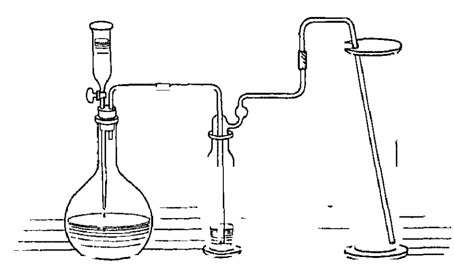


Fig 169
Darstellung des Chlorwasserstoffs

Versuch 130. Die große Loslichkeit des Salzsauregases in Wasser laßt sich sehr schon zeigen, wenn man ein Eudiometerrohr (oder ein ahnliches, an einem Ende zugeschmolzenes Rohr) vollig mit reinem und trocknem Chlorwasserstoffgas fullt und es dadurch verschließt, daß man es mit der Mundung in ein Schalchen mit Quecksilber stellt Darauf bringt man das Ganze in eine großere Schale voll Wasser und gibt die Mundung des Rohrs frei indem man es etwas hochzieht Das Wasser

schießt sofort in ihm in die Höhe, als ob es luftleer gewesen sei Falls das Gas ganz rein war, kann durch den Anprall des Wassers am oberen Rohrende sogar das Glas zerschlagen werden, weshalb man gut daran tun wird, das Rohr mit einem Tuch zu umwickeln In dem zum Versuch benutzten Wasser läßt sich die entstandene Salzsaure leicht durch blaue Lackmustinktur als Saure uberhaupt und durch die durch etwas Silbernitrat bewirkte Ausfallung weißen Chlorsilbers als Salzsaure nachweisen. (Siehe die Umsetzungsgleichung zwischen Natriumchlorid und Silbernitrat in Vers 38 und vergleiche dann das in Vers 111 uber Ionenreaktionen Gesagte!)

Versuch 131. Etwas Zink, Magnesium, Eisen oder Kupfer wird mit verdunnter Salzsaure im Reagenzglas erwarmt Die Metalle lösen sich unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung der entsprechenden Chloride nach den Allgemeinformeln

$$2\overset{\text{I}}{M} + 2\,HCl = 2\,MCl + H_2$$

fur einwertige und

$$\overset{\text{II}}{M} + 2\,HCl = MCl_2 + H_2$$

für zweiwertige Metalle.

Versuch 132. Man erwarme ein Stuckchen echtes Blattgold oder einen Platinblechschnitzel mit verdünnter Salzsaure Das Metall wird nicht gelöst Nun setze man etwas weniger als das gleiche Volumen verdünnter Salpetersaure zu, worauf sowohl Gold als Platin unter Wasserstoffentwicklung in Lösung gehen Was beide Sauren getrennt nicht vermochten, leisten sie vereint Ein Salz-Salpetersauregemisch heißt wegen seiner Fahigkeit, den „König der Metalle", Gold zu lösen, Königswasser, Salpetersäure wird dagegen auch „Scheidewasser" genannt, weil sie allein Gold nicht auflöst und deshalb mit ihrer Hilfe Gold von anderen, unedlen Metallen geschieden werden kann

Versuch 133. Bei den Versuchen mit Chlorknallgas, die wir jetzt anstellen wollen, ist stets zu bedenken, daß es bei starker Belichtung sofort explodiert Man muß deshalb die Apparate vor Sonnenbestrahlung und hellem Tageslicht schutzen — Eine bequeme Art der Gewinnung von Chlorknallgas ist die, es durch Elektrolyse der Salzsaure herzustellen Wir benutzen dazu den Apparat, den wir schon zur elektrolytischen Gewinnung des gewöhnlichen Knallgases verwandt haben, nur mussen wir anstatt der Platinelektroden dunne Kohlestabchen anwenden, weil Platin von naszierendem Chlor angegriffen wird

Das Zersetzungsgefaß wird bis fast an die Mundung des Gasentbindungsrohres mit Salzsaure (gleiche Volumina konzentrierter Saure und kalt gesattigter Kochsalzlösung) gefullt und die Kohlenelektroden mit den Polen einer 3—4 zelligen, hintereinandergeschalteten Akkumula-

torenbatterie verbunden (Fig 170) Das entweichende Gas kann in einer Waschflasche gewaschen werden Man muß aber dann den Apparat erst einige Zeit in Betrieb lassen, ehe man das Chlorknallgas auffangt, weil zunachst Chlor von dem Waschwasser absorbiert wird Man wurde also zu wenig Chlor in dem Gasgemisch erhalten Erst wenn die Waschflussigkeit mit Chlor gesattigt ist, fangt man das Gas in der pneumatischen Wanne uber kaltgesattigter Kochsalzlosung in Reagenzglasern von hochstens 50 ccm Inhalt auf Die Glaser werden noch in der pneumatischen Wanne mit sehr gut passenden paraffinierten weichen Korken fest verschlossen und, auf dem Korken stehend, im Dunkeln aufbewahrt Selbstverstandlich muß auch die ganze Gasentwicklung und Fullung der Zylinder im Halbdunkel vorgenommen werden — Man kann naturlich auch durch Mischen gleicher Volumina Chlor und Wasserstoff Chlorknallgas herstellen

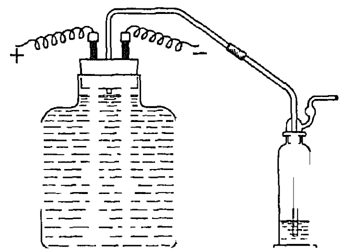


Fig 170
Elektrolytische Darstellung des Chlorknallgases

Versuch 134. Ein Reagenzglas mit Chlorknallgas wird in eine Pappschachtel gelegt und der Deckel der Schachtel zugemacht Man geht dann an einen sonnigen Platz ins Freie, befestigt an dem Deckel eine lange Schnur und zieht ihn von der Schachtel ab Sofort erfolgt die Explosion

$$Cl_2 + H_2 = 2\,HCl$$

Versuch 135. Man schneidet in eine Papp- oder Holzschachtel ein Fenster, vor dem eine Scheibe aus rotem Glas [1]) (oder eine rote Gelatinefolie [1])) befestigt wird Hinter das Fenster stellt man ein Reagenzglas mit Chlorknallgas Vor dem Apparat brennt man nun ein Stuck Magnesiumdraht ab Es erfolgt keine Explosion, weil alle chemisch wirksamen violetten und ultravioletten Strahlen von dem roten Glas verschluckt werden Man ersetzt jetzt das rote durch ein tiefblaues (Kobalt-) Glas und belichtet wieder mit Magnesiumdraht Trotzdem das blaue Glas viel weniger sichtbare (also optisch wirksame) Strahlen durchlaßt, erfolgt jetzt die Explosion sofort, weil alle chemisch wirksamen Strahlen es ungehindert durchdringen

Oxyde des Chlors Chlorsauren

Man kennt folgende Chloroxyde und von ihnen abgeleitete Chlorsauren

[1]) Dunkelkammerglas oder Dunkelkammerfolie

Cl_2O, Chlormonoxyd, Unterchlorigsäureanhydrid	$HClO$ = unterchlorige Säure $Cl_2O + H_2O = 2\,HClO$ Salze: Hypochlorite
Chlorigsäureanhydrid (Cl_2O_3), nicht bekannt	$HClO_2$, chlorige Säure, nur in ihren Salzen, den Chloriten, bekannt.
ClO_2, Chlordioxyd.	Zugehörige Säure nicht bekannt
Chlorsäureanhydrid (Cl_2O_5), nicht bekannt	$HClO_3$, Chlorsäure Salze Chlorate
Cl_2O_7, Chlorheptoxyd, Perchlorsäureanhydrid	$HClO_4$, Über- oder Perchlorsäure Salze Perchlorate $Cl_2O_7 + H_2O = 2\,HClO_4$

Chlormonoxyd ist ein braunes Gas und entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf Quecksilberoxyd·

$$HgO + 2\,Cl_2 = HgCl_2 + Cl_2O$$

Da das Gas aber sehr explosiv, seine Darstellung außerdem nicht ganz leicht ist, verzichten wir besser auf seine Herstellung Dagegen können wir leicht eine Lösung des Natriumsalzes der unterchlorigen Säure herstellen (Siehe Anmerkung zu Versuch 110)

Versuch 136. Man gebe zu etwas Natriumhypochlorit ein paar Tropfen Jodkalistärkelösung Die Flüssigkeit färbt sich sofort blau.

$$NaClO + 2\,KJ + H_2O = 2\,KOH + NaCl + J_2$$

Versuch 137. Ein Tropfen metallisches Quecksilber wird mit Natriumhypochlorit geschüttelt Das Metall verändert sich nicht. Nun mache man durch schwaches Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure die unterchlorige Säure aus ihrem Natriumsalz frei und schüttle wieder mit Quecksilber Es entsteht jetzt ein brauner Niederschlag von der Zusammensetzung Hg_2Cl_2O Quecksilber ist also ein Reagens auf freie unterchlorige Säure —

Das gemeinsame Calciumsalz der unterchlorigen und der Chlorwasserstoffsäure ist der Chlorkalk $Ca\begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown OCl \end{matrix}$. Man kann ihn sich aus Calcium und den beiden genannten Säuren nach der Gleichung

$$Ca + HCl + HOCl = CaOCl_2 + H_2$$

entstanden denken Der Chlorkalk gibt sehr leicht Chlor ab und wird deshalb zum Bleichen benutzt Mit Salzsäure reagiert er nach der Gleichung

$$CaOCl_2 + 2\,HCl = CaCl_2 + 2\,H_2O + Cl_2$$

(Siehe Versuch 119) Auch seinen Sauerstoff vermag Chlorkalk abzugeben, und deshalb kann er unter Umständen oxydierend wirken Er tut es eigentlich schon in der eben angeführten Reaktion, da er

durch Sauerstoffabgabe in Calciumchlorid übergeht, und die Salzsäure zu Chlor und Wasser oxydiert.

Versuch 138. Man übergieße in einem Reagenzglas etwas Chlorkalk mit Wasserstoffsuperoxyd und prüfe das entweichende Gas mit einem glimmenden Span. Es erweist sich als Sauerstoff.

$$CaOCl_2 + H_2O_2 = CaCl_2 + H_2O + O_2$$

Das *Chlorigsäureanhydrid* ist nicht bekannt, auch die zugehörige *chlorige Säure* kennt man nur in Form ihrer Salze, die z. B. beim Einleiten von Chlordioxyd in Kalilauge entstehen. *Chlordioxyd* bildet sich bei der Zersetzung von Chloraten durch konzentrierte Schwefelsäure. Es wird dabei zunächst Chlorsäure freigemacht, die dann sofort in Dioxyd und Wasser zerfällt.

$$\text{I. } KClO_3 + H_2SO_4 = KHSO_4 + HClO_3,$$
$$\text{II. } HClO_3 = ClO_2 + H_2O$$

Das Chlordioxyd ist ein gelbes, höchst explosives Gas, auf dessen Wirkung alle ähnlichen Eigenschaften der chlorsauren Salze zurückzuführen sind.

Das *Chlorsäureanhydrid* kennt man nicht, dagegen ist die *Chlorsäure* ein ziemlich beständiger Körper, der gut kristallisierende Salze bildet, von denen das *Kaliumchlorat* das bekannteste ist.

Versuch 139. Das Kaliumchlorat läßt sich durch Einleiten von Chlorgas in heiße Kalilauge erhalten. (In der Kälte würde sich nicht Chlorat, sondern Hypochlorit bilden, siehe Anmerkung zu Versuch 110.) Man bringe eine Lösung von 45 g Kaliumhydroxyd in eine Kochflasche und erwärme im Wasserbad auf eine Temperatur von 50—60°. Dann leitet man durch ein mindestens 8 mm weites Glasrohr Chlor ein, das durch Zersetzung von 37 g Braunstein mit 25 ccm konzentrierter Salzsäure hergestellt und mit wenig Wasser gewaschen wird. (Fig. 171.)

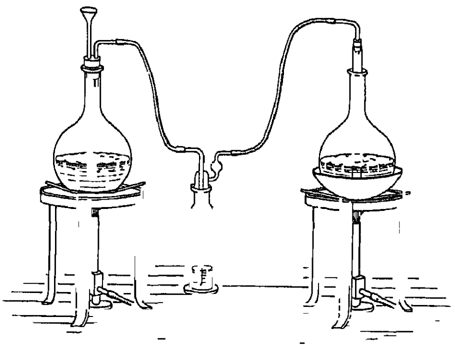


Fig. 171.
Darstellung des Kaliumchlorats.

Wenn sich kein Chlor mehr entwickelt, wird der Kolben mit der Chloratlösung noch einige Minuten erhitzt, um etwa zu viel eingeleitetes Chlor wieder auszutreiben. Dann füllt man die Flüssigkeit in eine Abdampfschale, dampft ein, bis sich ein Salzhäutchen zu bilden beginnt, und stellt

zur Krystallisation hin. Die entstehenden weißen Krystallblättchen von Kaliumchlorat werden abfiltriert, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und nötigenfalls durch Umkrystallisieren gereinigt.

Versuch 140. In eine unglasierte Reibschale bringt man höchstens $^1/_{20}$ g chlorsaures Kalium und ebensoviel Schwefelblumen. Beim Zerreiben dieses Gemischs mit dem Pistill hört man fortgesetzt peitschenknallähnliche Explosionen, die von dem chlorsauren Kalium herrühren. Hieraus folgt, daß Kaliumchlorat niemals mit anderen Körpern zusammengerieben werden darf. Es ist auch dringend davor zu warnen, den Versuch mit größeren als den angegebenen Mengen anzustellen.

Versuch 141. 10 g Kaliumchlorat werden auf einem Blatt Papier mit 10 g Zucker innig gemischt. (Man rührt die Substanzen am besten mit dem Finger oder mit einer Federfahne durcheinander.) Das Gemenge wird auf einen Ziegelstein oder andere passende Unterlage geschüttet, und dann läßt man aus einer Pipette einen Tropfen konzentrierte Schwefelsäure darauf fallen. (Vorsicht! Schutzbrille!) Unter Knistern entwickelt sich Chlordioxyd (siehe S. 343), das sogleich die ganze Masse in Brand setzt und sie mit großer violetter Flamme verbrennen läßt. (Wegen der bei diesem Versuch stattfindenden starken Rauchentwicklung ist es ratsam, ihn unter einem großen Abzug oder im Freien anzustellen.)

***Versuch 142.** Die Wirkung des aus dem Chlorat freiwerdenden Dioxyds ist so heftig, daß leicht entzündliche Substanzen sogar unter Wasser verbrannt werden können. In ein Kelchglas bringe man eine Messerspitze (etwa 5 g) Kaliumchlorat und fülle das Glas halb voll Wasser. Dann wirft man ein kleines höchstens bohnengroßes Stückchen Phosphor (Vorsicht! Siehe S. 380!) in das Glas und läßt aus einer Pipette etwa $\frac{1}{2}$ ccm konzentrierte Schwefelsäure unmittelbar auf das Chlorat fließen. (Fig. 172.)

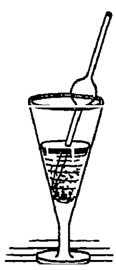


Fig. 172. Chlordioxyd entzündet Phosphor unter Wasser.

(Vorsicht! Schutzbrille aufsetzen und sofort Hände in Sicherheit bringen, aber nicht hastig mit der mit konz. Schwefelsäure gefüllten Pipette umgehen!)

Es entwickelt sich Chlordioxyd in einzelnen Blasen, und jede Blase setzt den Phosphor in Brand, der mit prasselndem Geräusch verbrennt.

Versuch 143. Zu etwas Kaliumchloratlösung gebe man einen Tropfen Silbernitratlösung. Es entsteht kein Niederschlag. Silber ist also nur ein Reagens auf das Chlorwasserstoffsäurerest-Ion Cl', nicht aber auch auf das Chlorsäurerest-Ion ClO_3'. (Siehe Vers. 38.) Nun

erhitze man in einem Reagenzglas 5 g Kaliumchlorat zum Schmelzen und halte den Versuch während einiger Minuten in Gang. Es entweicht Sauerstoff (siehe S. 63), wie sich mit einem glimmenden Span leicht feststellen läßt. Nachdem der Apparat wieder kalt geworden ist, löse man einen Teil des Salzrückstandes in Wasser und füge wieder Silbernitrat zu. Es entsteht jetzt ein weißer Niederschlag von Chlorsilber, da das Chlorat durch Abgabe seines Sauerstoffs in Chlorid übergegangen ist:

$$2\,KClO_3 = 2\,KCl + 3\,O_2.$$

Wenn man nicht lange genug erhitzt, dann wird die Zersetzung des Kaliumchlorats nicht vollständig, und man erhält Kaliumperchlorat neben einem Molekül Sauerstoff:

$$2\,KClO_3 = KClO_4 + KCl + O_2$$

Versuch 144. Man erhitze in einem mit Gasableitungsrohr versehenen Reagenzglas aus schwer schmelzbarem Glas 10 g reines Kaliumchlorat, bis es schmilzt. Der entwickelte Sauerstoff wird durch eine Waschflasche mit Wasser von Zimmertemperatur geleitet und dann in einer Mensur aufgefangen. (Fig. 173.)

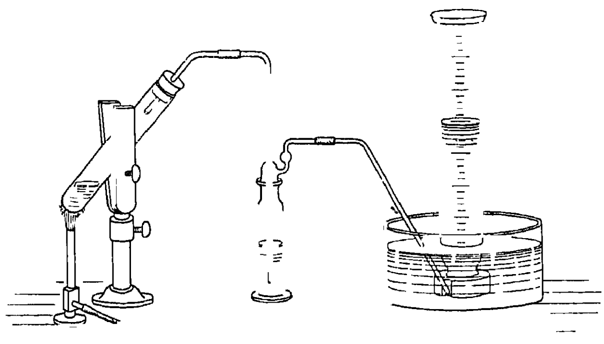


Fig. 173.
Bestimmung der Menge des bei der Zersetzung von Kaliumchlorat freiwerdenden Sauerstoffs.

Man wird nach einiger Zeit bemerken, daß die Gasentwicklung stark nachläßt und das vorher leichtflüssige Salz wieder fest zu werden beginnt. In diesem Augenblick unterbricht man den Versuch, indem man den Stopfen von dem Reagenzglas nimmt und dann den Bunsenbrenner entfernt. Nachdem der ganze Apparat Zimmertemperatur angenommen hat, senkt man die Mensur so tief in Wasser ein, daß es innen und außen gleich hoch steht, liest das Volumen des entwickelten Sauerstoffs ab und reduziert es auf Normalbedingungen. (Siehe Versuch 35.) Das so gefundene Volumen V, multipliziert mit dem Gewicht eines Kubik-

zentimeters Sauerstoff (0,00143 g), ergibt das Gewicht das bei dem Versuch entwickelten Sauerstoffs. Da wir die Zersetzung des Chlorats nur bis zur Hälfte, also bis zur Bildung des Perchlorats, durchgeführt haben, müssen wir, wie aus der Gleichung

$$\begin{aligned} 2\,KClO_3 &= KClO_4 + KCl + O_2 \\ 245 &= 138\tfrac{1}{2} + 74\tfrac{1}{2} + 32 \end{aligned}$$

ersichtlich, für 245 g angewandten Chlorats 32 g Sauerstoff erhalten, für 10 g Chlorat also entsprechend weniger. Man berechnet das und hat dann an der mehr oder weniger großen Übereinstimmung, die das Resultat mit dem praktisch ermittelten Sauerstoffgewicht aufweist, ein gutes Kriterium für die Vollständigkeit der Zersetzung im Sinne der angeführten Gleichung. Um schließlich noch das Perchlorat von dem gleichzeitig gebildeten Chlorid zu trennen, wird der Salzrückstand im Mörser pulverisiert und auf einem Filter mehrmals mit kaltem Wasser gut ausgewaschen. Dabei geht das Chlorid in Lösung, während das schwer lösliche Perchlorat zurückbleibt. Der Rückstand auf dem Filter wird schließlich in möglichst wenig heißem Wasser gelöst, bis zum Beginn des Salzhäutchens eingedampft und zur Krystallisation hingestellt. Die weißen Krystalle können noch durch Umkrystallisieren so lange gereinigt werden, bis ihre Lösung mit Silbernitrat keinen Niederschlag mehr gibt. Aus dem Filtrat läßt sich auch das Kaliumchlorid durch Krystallisation erhalten.

Die freie *Überchlorsäure* kann durch Zersetzung von Kaliumchlorat mit Kieselfluorwasserstoffsäure gewonnen werden. Das zugehörige Anhydrid *Chlorheptoxyd* entsteht bei der Behandlung von Überchlorsäure mit Phosphorpentoxyd.

Fluor und Fluorverbindungen

Versuche mit Fluorverbindungen sind deshalb nicht ganz harmlos, weil Fluorwasserstoff sehr gefährliche Wunden erzeugt. Man sei also vorsichtig und halte immer etwas mit verdünnter Ammoniaklösung getränkte Watte bereit; falls man einmal mit Flußsäure in Berührung gekommen sein sollte, wird mindestens eine Stunde lang Ammoniakwatte aufgelegt.

Elementares Fluor entsteht bei der Elektrolyse von Fluorwasserstoff. Da zur Ausführung dieses Versuches sehr kostspielige Platinapparate nötig sind, können wir ihn nicht anstellen.

Versuch 145. In einer Bleischale wird etwas Flußspatpulver mit soviel konzentrierter Schwefelsäure übergossen, daß ein halbflüssiger Brei entsteht. Dann bedeckt man die Schale mit einer mit Wachs überzogenen Glasplatte, in deren Überzug ein paar Striche eingeritzt sind, so daß das Glas teilweise freiliegt, und erwärmt auf 30—40°. Nach

einigen Minuten nimmt man die Platte wieder ab und befreit sie von ihrem Wachsüberzug. An den Stellen, an denen das Glas der Einwirkung der Fluorwasserstoffdämpfe ausgesetzt war, ist es angeätzt worden. —

Von theoretischem Interesse ist die Verbindung des Fluors mit dem Schwefel, SF_6, weil in ihr der Schwefel sechswertig ist. (Siehe S. 89.) Das Schwefelhexafluorid entsteht, wenn man Fluor über Schwefel leitet, und ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig.

Brom und Bromverbindungen

Versuch 146. Man löst etwas Kaliumbromid in einem halben Reagenzglas voll Wasser und setzt einige Tropfen Chlorwasser zu. Die Lösung färbt sich braun, da Brom ausgeschieden wird.

$$2\,KBr + Cl_2 = 2\,KCl + Br_2$$

Versuch 147. Um größere Mengen von Brom darzustellen, destilliert man aus einer Retorte ein inniges Gemisch von 5 g Bromkalium und 10 g Braunstein, das man mit ungefähr 150 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Teil konz. Säure auf 5 Teile Wasser) versetzt hat. Man schüttelt die Retorte einige Male, damit ihr Inhalt ordentlich durcheinander gemischt wird, legt eine Kochflasche oder einen Rundkolben vor und erwärmt, bis sich reichlich braune Bromdämpfe entwickeln. Die Vorlage muß mit fließendem Wasser, noch besser mit Eiswasser, gut gekühlt werden. Die Freimachung des Broms aus Bromiden durch Braunstein und Schwefelsäure (die sich übrigens auch für Chlor und Jod bei Chloriden und Jodiden anwenden läßt) verläuft nach der Reaktionsgleichung

$$2\,KX + MnO_2 + 2\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + MnSO_4 + 2\,H_2O + X_2$$

(X kann Chlor, Brom und Jod bedeuten.) Man kann sich den Verlauf der Umsetzung so vorstellen, daß zunächst zwei Moleküle Schwefelsäure mit den zwei Molekülen Alkalihalogenid Halogenwasserstoff und saures Alkalisulfat bilden:

$$\text{I. } 2\,KX + H_2SO_4 = 2\,HX + K_2SO_4,$$

dann wird der Halogenwasserstoff von dem Braunstein zu freiem Halogen und Wasser oxydiert (vgl. Versuch 117), während das Mangan mit weiterer Schwefelsäure Mangansulfat bildet:

$$\text{II. } 2\,HX + MnO_2 + H_2SO_4 = X_2 + MnSO_4 + 2\,H_2O$$

Versuch 148. Man bringe einen Tropfen Brom in einen Zylinder und halte in den sich entwickelnden Dampf einen Streifen Stanniol. Er erglüht und vereinigt sich mit dem Brom zu Zinntetrabromid.

Versuch 149. Man schüttle in einem Reagenzglas einen Tropfen Brom mit etwas Wasser. Das Brom löst sich zum Teil, wodurch das

Wasser braun gefärbt wird und den Geruch des Broms annimmt. Die Lösung heißt Bromwasser.

Versuch 150. Etwas Bromwasser wird mit einigen Kubikzentimetern Schwefeläther oder Chloroform gut durchgeschüttelt. Beide Stoffe nehmen das Brom in sich auf, färben sich braun und sinken zu Boden, während die darüber stehende Lösung farblos wird.

Versuch 151. Man erwärme einige Krystalle von Kaliumbromid im Reagenzglas mit konzentrierter Schwefelsäure. Nach der Analogie mit Versuch 128, wo wir durch Erwärmen eines Chlorids mit Schwefelsäure Chlorwasserstoff erhielten, werden wir jetzt Bromwasserstoff erwarten. Statt dessen erhalten wir aber braune Bromdämpfe, weil der entstehende Bromwasserstoff sofort zerfällt. Dieses Verhalten ist also ein wesentlicher Unterschied gegenüber dem der Chloride.

Versuch 152. Um Bromwasserstoff herzustellen, muß man, wie aus dem vorigen Versuch hervorgeht, das Bromid mit einer Säure zersetzen, die weniger stark als Schwefelsäure ist. Man erwärme in einer Kochflasche 10 g Kaliumbromid mit konzentrierter Phosphorsäure. Es entwickelt sich Bromwasserstoff in Form eines an der Luft Dämpfe ausstoßenden, farblosen und schweren Gases, das man durch ein Gasableitungsrohr in Zylinder leiten kann, die durch Luftverdrängung gefüllt werden.

Versuch 153. Ein Zylinder mit Bromwasserstoff wird mit einer Glasplatte verschlossen und mit seiner Mündung unter Wasser gebracht. Sobald man die Platte wegzieht, steigt das Wasser im Zylinder rasch empor. Bromwasserstoff ist also, ähnlich wie Chlorwasserstoff, in Wasser in hohem Grade löslich.

Versuch 154. Eine sehr interessante Art der Darstellung wässeriger Bromwasserstoffsäure beruht auf der Zersetzung des Schwefelwasserstoffs durch Brom. Da nämlich der Wasserstoff zum Brom eine größere Affinität besitzt als zum Schwefel, so findet beim Zusammenbringen von Schwefelwasserstoff mit Brom die Reaktion

$$Br_2 + H_2S = 2\,HBr + S$$

statt. Man übergieße 5 ccm Brom mit 150 ccm Wasser und leite so lange Schwefelwasserstoff ein (im Abzug[1]), bis die Flüssigkeit völlig farblos geworden ist. (Siehe Fig. 174.) Man erhitzt dann zum Sieden, um den überschüssigen Schwefelwasserstoff zu verjagen, und filtriert vom ausgeschiedenen Schwefel ab. Das Filtrat ist reine verdünnte Bromwasserstoffsäure.

Versuch 155. Etwas wässeriger Bromwasserstoff wird mit einigen Tropfen Silbernitrat versetzt. Es entsteht ein gelblicher Niederschlag

von Bromsilber Die Bromide geben die gleiche Reaktion, da sie ebenfalls das Ion Br′ liefern (siehe Versuch 111)

$$Ag^{\cdot} + Br' = AgBr$$

Versuche mit Jod und Jodverbindungen

Versuch 156. Aus Jodiden wird das Jod durch Chlor ebenso in Freiheit gesetzt wie das Brom aus Bromiden In einem Reagenzglas versetze man etwas Kaliumjodidlosung mit Chlorwasser Die Flussigkeit farbt sich durch das ausgeschiedene Jod braun

$$2\,KJ + Cl_2 = 2\,KCl + J_2$$

Um das Jod aus dieser Losung zu gewinnen, schuttelt man sie mit etwas Ather oder Chloroform In beiden Stoffen lost sich das Jod mit schon rotvioletter Farbe, wahrend seine Losung in Alkohol braun ist

Versuch 157 Großere Mengen von Jod erhalt man auf die in Versuch 147 beschriebene Art In einer Retorte werden 5 g Jodkalium mit 10 g Braunstein und 150 ccm verdunnter Schwefelsaure (1 5) erhitzt Die entweichenden violetten Joddampfe verdichten sich in der mit Wasser gekuhlten Vorlage zu grauen, krystallinischen Massen Es ist ratsam, den Retortenhals nicht zu eng zu wahlen da er sonst durch Jodkrystalle verstopft werden kann

Versuch 158. Das im vorigen Versuch gewonnene Jod kann durch Sublimation leicht gereinigt werden Zu diesem Zweck fullt man es in eine Abdampfschale die auf dem Sandbad maßig erwarmt wird und stulpt einen geraumigen Glastrichter daruber, den man durch Auflegen feuchter Tucher kuhl halt Das Jod verdampft und verdichtet sich in dem Trichter wieder zu schonen Krystallen

Versuch 159. Einige Jodsplitter werden im Reagenzglas mit Wasser ubergossen Das entstehende Jodwasser hat nur eine schwach braune Farbe, da ein Teil Jod erst von 6000 Teilen Wasser gelost wird Nun werfe man einen Jodkaliumkrystall in die Flussigkeit und schuttle um Das Jod lost sich jetzt in viel großerer Menge, und die Losung wird dunkelbraun Die erhohte Loslichkeit des Jods in Jodkalium beruht vielleicht auf der Bildung eines Trijodids, KJ_3

Versuch 160 Zu etwas stark verdunntem Starkekleister fugt man einen Tropfen Jodwasser oder in Alkohol gelostes Jod (Jodtinktur) Die Starke wird tief dunkelblau gefarbt Diese Reaktion ist das empfindlichste Reagens auf Jod (siehe S 70) Beim Erwarmen verschwindet die Farbung kehrt aber beim Erkalten wieder

Versuch 161 Die Bereitung reine Jodkaliums ist nicht ganz leicht darum aber sehr interessant Man gewinnt die Verbindung durch Umsetzung eines Eisenjodids von der Zusammensetzung Fe_3J_8

(Ferroferrijodid) mit Kaliumcarbonat, wobei neben Ferroferrioxyd und Kohlendioxyd Jodkalium entsteht

$$Fe_3J_8 + 4\,K_2CO_3 = Fe_3O_4 + 4\,CO_2 + 8\,KJ$$

Es werden 1,2 g Eisenpulver in einer kleinen Kochflasche mit 10 ccm destilliertem Wasser ubergossen Dann fügt man langsam 5 g fein gepulvertes Jod in einzelnen kleinen Portionen zu und schüttelt jedesmal so lange um, bis alles Jod gelöst ist Sollte sich die Kochflasche infolge der Reaktionswarme zu sehr erwarmen, so muß sie unter fließendem Wasser gekühlt werden Wenn die 5 g Jod in der angegebenen Weise verbraucht sind, muß die Lösung hellgrün aussehen Sollte sie noch braun sein, so gibt man noch so lange Eisenpulver zu, bis die grüne Farbe erreicht ist Dann filtriert man und löst in dem klaren Filtrat noch 1 g Jod Man hat dann eine Lösung, die die oben genannte Verbindung Fe_3J_8 enthalt In einer Abdampfschale oder einem Becherglas löst man jetzt 5½ g reines Kaliumcarbonat in 10 ccm destilliertem Wasser, erhitzt zum Sieden und gießt dann die Eisenjodidlösung langsam zu Es scheidet sich sofort schwarzes Ferroferrioxyd ab, wahrend Kohlendioxyd entweicht Man filtriert dann von dem Oxydniederschlag ab, wascht ihn mit wenig warmem Wasser aus, vereinigt das Waschwasser mit dem Filtrat, dampft die klare Flüssigkeit bis zum beginnenden Salzhautchen ein und stellt zur Krystallisation hin Man erhalt weiße, würfelförmige Krystalle von Kaliumjodid, die durch Umkrystallisieren aus möglichst wenig Wasser gereinigt werden konnen

Versuch 162. Der im vorigen Versuch angegebene Weg zur Herstellung des Kaliumjodids erscheint zwar etwas umstandlich, hat aber den Vorzug, daß er ohne weiteres reines Jodkalium ergibt Auf einfachere Weise erhalt man die Verbindung, indem man in einer Reibschale einige Splitter Jod mit einem erbsengroßen Stück metallischen Kaliums zusammenreibt (Vorsicht! Schutzbrille aufsetzen und Hande durch Handschuhe schützen, am besten bedeckt man die Reibschale noch mit einer durchlochten Pappdeckelscheibe, durch deren Loch das Pistill gesteckt wird) Unter Feuererscheinung und leichter Explosion vereinigen sich die Elemente direkt zu Kaliumjodid

$$2\,K + J_2 = 2\,KJ$$

Man ubergießt dann den Ruckstand in der Schale mit wenig Wasser (Vorsicht wegen vielleicht unzersetzten Kaliums!) und verdampft zur Trockne Es hinterbleibt ein Ruckstand von Jodkalium Dieser Versuch hat natürlich ausschließlich theoretisches Interesse, da zu seiner Verwendung in der Praxis die Ausgangsmaterialien viel zu teuer waren — Daß man auch durch Eintragen von Jod in warme Kalilauge Kalium-

jodid neben Kaliumjodat erhalten kann, braucht wohl nicht besonders erwähnt zu werden (vgl. Versuch 139).

Versuch 163. Etwas Jodkaliumlösung wird mit einigen Tropfen Stärkekleister versetzt. Es tritt keine Veränderung ein. Nun gebe man einen Tropfen starke Salpetersäure zu. Sofort erfolgt Blaufärbung.

$$2\,KJ + 2\,HNO_3 = 2\,KNO_3 + J_2 + H_2$$

Aus diesem Versuch geht hervor, daß Stärke nur auf freies Jod reagiert, nicht auf das Ion J′.

Versuch 164. Etwas Jodkaliumlösung wird mit Silbernitrat versetzt. Es entsteht ein gelblicher Niederschlag von Jodsilber. Das Silber-Ion Ag˙ ist also ein Reagens auf das Jod-Ion J′.

$$Ag\,(NO_3) + (K)J' = AgJ + (KNO_3)$$

Jodwasserstoffsäure. Jodsäure. Jodstickstoff.

Versuch 165. Jodwasserstoffsäure läßt sich auf dieselbe Weise darstellen wie Bromwasserstoffsäure. Man pulverisiert 5 g Jod, gibt eine kleine Menge davon in einen Kolben mit 20 ccm Wasser, erwärmt auf 40—50° und leitet mit Wasser gewaschenen Schwefelwasserstoff ein (Fig. 174.).

Wenn alle Luft aus dem Kolben verdrängt ist, korkt man fest zu und schüttelt kräftig um, damit das Gas ordentlich absorbiert wird. Wegen der dabei auftretenden Reaktionswärme ist kein weiteres Erhitzen mehr nötig. Wenn die im Kolben befindliche Jodmenge verbraucht ist, trägt man wieder von neuem eine Portion Jod ein und verfährt wie oben, bis auf diese Weise 5 g Jod verbraucht sind. Dann wird der überschüssige Schwefelwasserstoff durch Erhitzen verjagt (Abzug!) und vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert. Das Filtrat ist verdünnte Jodwasserstoffsäure. (Siehe Versuch 154.)

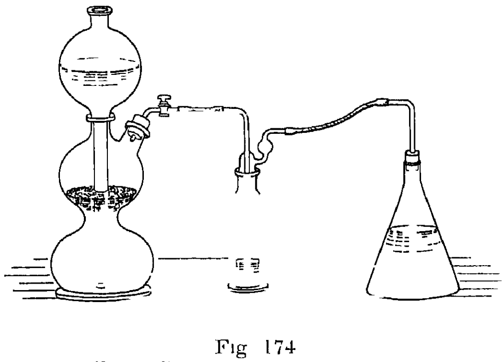


Fig. 174.
Darstellung von Jodwasserstoff.

Wenn man Phosphortrijodid mit Wasser zersetzt, erhält man Jodwasserstoff in Gestalt eines schweren, farblosen Gases.

$$PJ_3 + 3\,H_2O = H_3PO_3 + 3\,HJ$$

Wir sehen von der Ausführung dieses Versuchs deshalb ab, weil er, um sicher zu gelingen, zu große Mengen Jod erfordert und deshalb zu kostspielig würde.

Versuch 166. In einer Kochflasche werden 2 g gepulvertes Jod mit 2 g Kaliumchlorat und 10 ccm Wasser, das mit einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure versetzt ist, erwärmt. Es entweicht Chlor. Man setzt den Versuch so lange fort, bis die Farbe des Jods völlig verschwunden ist, erhitzt noch 1—2 Minuten zum Sieden und läßt auskrystallisieren. Man erhält weiße Krystalle von Kaliumjodat, das sich nach der Gleichung

$$2\,KClO_3 + J_2 = 2\,KJO_3 + Cl_2$$

gebildet hat. Während also im allgemeinen das Chlor Jod aus seinen Verbindungen freimacht, vermag bei sauerstoffhaltigen Verbindungen das Jod Chlor freizumachen.

Versuch 167. Jodsäure erhält man durch Oxydation von Jod mit Salpetersäure. Dabei stört nur der Umstand, daß die bei der Reduktion der Salpetersäure entstehenden Stickoxyde (siehe Versuch 106) selbst wieder auf die gebildete Jodsäure reduzierend wirken, wodurch sie immer im Moment ihrer Bildung schon wieder zersetzt wird. Wir haben also einen umkehrbaren Prozeß (siehe S. 179)

$$3\,J_2 + 10\,HNO_3 \rightleftarrows 6\,HJO_3 + 10\,NO + 2\,H_2O,$$

der nur dann wirklich zur Bildung von Jodsäure führt, wenn man dafür sorgt, daß er nur im Sinne des oberen Pfeiles verlaufen kann. Dies geschieht dadurch, daß man das reduzierend wirkende Stickoxyd möglichst schnell und vollständig aus dem Reaktionsgefäß entfernt.

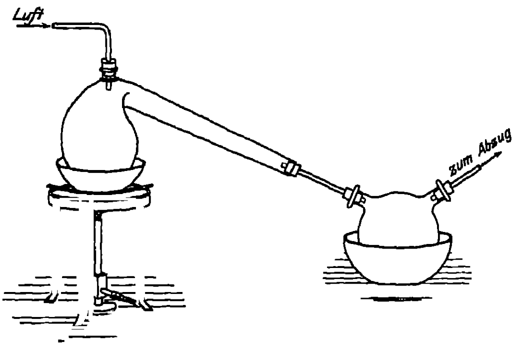


Fig. 175. Darstellung von Jodsäure.

In einer tubulierten Retorte erhitzt man 10 g Jod mit 40 ccm konzentrierter Salpetersäure. An die Retorte wird eine gut gekühlte zweihalsige Vorlage angeschlossen. Den Tubus der Retorte verbindet man mit dem Gebläse, den zweiten Hals der Vorlage mit dem Abzug (Fig. 175.). Man bläst nun einen mäßig starken Luftstrom durch den Apparat und erhitzt den Retorteninhalt zum Sieden. In der Vorlage verdichtet sich

Jod und Salpetersäure. Von Zeit zu Zeit wird der Versuch unterbrochen und das von Stickoxyden freie Destillat in die Retorte zurückgegeben. Schließlich hinterbleibt in der Retorte ein fester, weißer Rückstand. Er wird in möglichst wenig Wasser gelöst. Dann verdampft man in einer Abdampfschale zur Trockne und erhält je nach der Höhe der Temperatur Jodsäure oder Jodsäureanhydrid in weißen Krystallen. (Bei 170° zerfällt Jodsäure in ihr Anhydrid (Jodpentoxyd) und Wasser.

$$2\,HJO_3 = J_2O_5 + H_2O$$

Versuch 168. Reine Jodsäure erhält man, indem man den weißen Rückstand aus dem vorigen Versuch so stark erhitzt, daß er sicher nur aus Jodpentoxyd besteht, ihn nach dem Erkalten in möglichst wenig Wasser löst und dann im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure auskrystallisieren läßt. Man erhält so schwere, weiße Krystalle von Jodsäure. (Derartige Krystallisationen im Exsikkator können tage-, ja wochenlang dauern. Man erneuere von Zeit zu Zeit das Trockenmittel und verliere die Geduld nicht.)

Versuch 169. Um die Explosivität der Halogen-Stickstoffverbindungen kennen zu lernen, übergieße man in einem Becherglas $^1/_{10}$ g fein gepulvertes Jod (nicht mehr!!) mit Ammoniak und lasse das Ganze eine halbe Stunde stehen. Dann filtriert man ab, wäscht den schwarzen Niederschlag von Jodstickstoff mit kaltem Wasser aus und zerreißt das Filter in so viele kleine Teile, daß auf jedem höchstens eine 1 bis 2 Stecknadelköpfe große Menge Jodstickstoff liegt. Wenn man nach dem Trocknen die einzelnen Papierschnitzel mit einem Glasstab berührt, auf sie bläst usw. (siehe S. 72), erfolgt jedesmal eine hell und scharf klingende Explosion. Wenn man den Versuch in dieser Weise anstellt, ist er durchaus ungefährlich, man lasse sich aber nicht dazu verleiten, mit größeren als den angegebenen Mengen zu experimentieren.

Versuche zum siebenten Vortrag.

(S. 74 bis S. 94.)

Schwefel

Versuch 170. Man destilliere aus einer mit einer gekühlten Vorlage verbundenen Retorte 10 g Schwefelblumen. Sobald der braune Schwefeldampf in die Vorlage gelangt, verdichtet er sich wieder zu fein verteiltem, hellgelbem Schwefel (Schwefelblumen).

Versuch 171. Der vorige Versuch wird wiederholt, nur mit dem Unterschied, daß man die Vorlage nicht kühlt. Sobald sie heiß wird, erhält man nicht mehr Schwefelblumen, sondern geschmolzene Massen, die beim Abkühlen krystallinisch erstarren (Stangenschwefel).

Versuch 172. Etwas Schwefelblumen werden in einem Reagenzglas erhitzt Der Schwefel schmilzt zu einer leichtbeweglichen, gelben Flussigkeit. Wenn man weiter erhitzt, wird der geschmolzene Schwefel zah, schließlich wieder etwas flüssiger In diesem Zustand gieße man ihn in kaltes Wasser Er erstarrt zu einer knetbaren Masse, die ihre Knetbarkeit mehrere Tage lang behalt, schließlich verwandelt sie sich aber wieder in gewöhnlichen Schwefel (Plastischer Schwefel oder Gummischwefel)

Versuch 173. Zu einer Lösung von Schwefelleber (siehe S 162) gibt man ein paar Tropfen verdünnte Schwefelsaure Es scheidet sich Schwefel in so feiner Verteilung ab, daß der Niederschlag weiß aussieht und von keinem Filter zuruckgehalten werden kann (Schwefelmilch)

Versuch 174. In einem hessischen Tiegel werden 50 g Schwefelblumen geschmolzen Dann laßt man die Masse möglichst langsam erstarren, durchstößt die hartgewordene Decke an zwei gegenüberliegenden Stellen am Rand mit einem Glasstab und laßt durch das eine Loch den unter ihr befindlichen flussigen Schwefel ablaufen, so daß im Innern ein Hohlraum entsteht Nach dem vollstandigen Erkalten wird der Tiegel zerschlagen Man findet ihn uber und über mit schönen monoklinen, nadelformigen und durchsichtigen Schwefelkrystallen bedeckt

Versuch 175. Etwas Stangenschwefel, oder noch besser ein Teil der im vorigen Versuch erhaltenen Krystalle wird in Schwefelkohlenstoff gelöst Nach dem Verdunsten des Losungsmittels bleiben Schwefelkrystalle zuruck, die nicht mehr dem monoklinen, sondern dem rhombischen System angehören (Wenn man die monoklinen Krystalle von Versuch 174 langere Zeit aufbewahrt, gehen sie unter Warmeentwicklung und Verlust ihrer Durchsichtigkeit in rhombische über.) Man darf bei diesem Versuch nicht große Krystalle erwarten Sie sind sehr klein und werden deshalb am besten unter der Lupe oder dem Mikroskop betrachtet

Schwefelwasserstoff

Alle Versuche mit diesem Gas mussen wegen seines widerwartigen Geruchs und seiner Giftigkeit unter dem Abzug angestellt werden

Versuch 176. Um Schwefelwasserstoff im Kippschen Apparat zu entwickeln, fullt man die mittlere Kugel mit nußgroßen Stucken Schwefeleisen (vgl Versuch 38) und zersetzt es mit verdunnter Salz- oder Schwefelsaure Auf die gleiche Weise wird Schwefelwasserstoff in der gewohnlichen Gasentwicklungsflasche hergestellt

Versuch 177. Man leite Schwefelwasserstoff in Wasser. Ein Teil des Gases wird gelöst, und die Flüssigkeit nimmt den Geruch des Schwefelwasserstoffs an. Die Lösung heißt Schwefelwasserstoffwasser und wird, wenn sie lange mit dem Luftsauerstoff in Berührung bleibt, zu Wasser und Schwefel oxydiert. Der ausgeschiedene Schwefel färbt sie milchig trübe.

$$2\,H_2S + O_2 = 2\,H_2O + 2\,S$$

Diese Zersetzung des Schwefelwasserstoffs ist analog der Oxydation des Chlorwasserstoffs zu Chlor und Wasser, der einzige Unterschied ist der, daß zur Oxydation der Salzsäure naszierender Sauerstoff nötig ist, während Schwefelwasserstoff schon durch freien Sauerstoff oxydiert wird, er ist also weniger beständig als Chlorwasserstoff.

Versuch 178. Schwefelwasserstoff läßt sich auch aus seinen Elementen aufbauen.

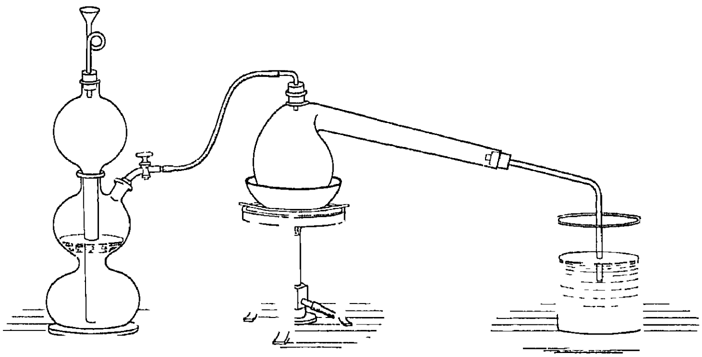


Fig. 176.
Synthese des Schwefelwasserstoffs.

Eine tubulierte Retorte enthält 15 g Schwefelblumen. Durch den Tubus steht sie mit einem Wasserstoffentwicklungsapparat in Verbindung. Die aus dem Hals entweichenden Gase werden mittels eines angesetzten Rohres in ein Becherglas geleitet, das eine sehr verdünnte Lösung von Bleinitrat (2 g Nitrat auf 100 ccm Wasser) enthält (Fig. 176.) Nun setzt man die Wasserstoffentwicklung in Gang und regelt den Gasstrom so, daß höchstens 2 Blasen in der Sekunde in das Becherglas gelangen. Dann wird der Schwefel zum Sieden erhitzt, aber nur so stark, daß die Schwefeldämpfe nicht bis zum Retortenhals aufsteigen. Der Wasserstoff verbindet sich mit dem Schwefeldampf zu Schwefelwasserstoff, der die Ausfällung von schwarzem Bleisulfid in dem Becherglas bewirkt.

Versuch 179. Auch die Zerlegung des Schwefelwasserstoffs in seine Bestandteile gelingt leicht. Es stehen uns zur Erreichung dieses Zieles

zwei Wege offen entweder wir entziehen ihm den Wasserstoff und behalten Schwefel zurück oder umgekehrt — Ein Zylinder mit Schwefelwasserstoff wird mit einer Glasplatte verschlossen und ein gleichgroßer mit Chlor gefüllter darauf gestellt. Sobald man die Glasplatte wegzieht, bedeckt sich die Zylinderwand mit einem gelben Schwefelüberzug, und man bemerkt den Geruch nach Chlorwasserstoff

$$H_2S + Cl_2 = 2\,HCl + S \quad \text{(Vgl. Vers 122)}$$

(Die Zylinder müssen sofort nach dem Versuch gereinigt werden, da sonst der ausgeschiedene Schwefel außerordentlich fest haftet)

Versuch 180. Der in Versuch 72 beschriebene Apparat wird zusammengestellt, man leitet über die in dem Verbrennungsrohr D liegenden Kupferspäne einen sehr langsamen Strom mit Wasser gewaschenen und mit konzentrierter Schwefelsäure getrockneten Schwefelwasserstoffs. Die Kupferspäne werden erhitzt, und sobald man bemerkt, daß sie sich schwärzen, fängt man das entweichende Gas in einem kleinen Zylinder auf. Es ist reiner Wasserstoff, da aller Schwefel von dem Kupfer in Form von Kupfersulfid zurückgehalten wird

$$H_2S + Cu = CuS + H_2$$

Wenn der Versuch einige Zeit im Gang ist, kann man den entweichenden Wasserstoff anzünden Nun drehe man die Flammen unter dem Verbrennungsrohr aus, so daß das Kupfer kalt wird Die Wasserstoffflamme verändert ihr Aussehen, wird bläulich, und es macht sich der stechende Geruch des Schwefeldioxyds bemerkbar Durch das kalte Kupfer wird der Schwefelwasserstoff nicht mehr zerlegt, sondern er entweicht unzersetzt und verbrennt zu Wasser und Schwefeldioxyd

$$2\,H_2S + 3\,O_2 = 2\,H_2O + 2\,SO_2$$

Versuch 181. Man bereite in verschiedenen Reagenzgläsern Auflösungen von Bleinitrat, Silbernitrat, Kupfersulfat, Brechweinstein (Antimonverbindung), Zinksulfat und Kadmiumsulfat und versetze alle Lösungen mit etwa 5 ccm frisch bereitetem Schwefelwasserstoffwasser Es entstehen in sämtlichen Gläsern die stark gefärbten Sulfidniederschläge der betreffenden Metalle nach der Allgemeingleichung.

$$\overset{\text{II}}{M}X + H_2S = MS + H_2X,$$

in der MX ein Salz aus dem zweiwertigen Metall M und dem Säurerest X bedeutet

Versuch 182. (Vorsicht!) In einen kleinen Zylinder voll Schwefelwasserstoff gießt man einen Tropfen rauchende Salpetersäure Unter schwacher Explosion zersetzt sich das Gas, wobei große Mengen Schwefel abgeschieden werden, und gefärbte Wolken von Stickoxyden entweichen

Versuch 183. Etwa 3 g Bleinitrat werden in einem halben Reagenzglas voll konzentrierter Salpetersaure gelost Die Losung wird etwas erwarmt und Schwefelwasserstoff eingeleitet Statt der erwarteten Ausfallung schwarzen Bleisulfids tritt eine Zersetzung des Schwefelwasserstoffs ein Gelbe Schwefelfetzen schwimmen in der Losung herum, und Stickoxyde entweichen (vgl den vorigen Versuch) Nun verdunnt man die Losung mit dem gleichen Volumen Wasser, filtriert vom ausgeschiedenen Schwefel ab und versetzt mit soviel Ammoniak, daß sich gerade ein Niederschlag von Bleihydroxyd zu bilden beginnt Dann gibt man wieder einen Tropfen Salpetersaure zu, wodurch das Hydroxyd wieder zu Nitrat gelost wird, und hat nun eine verdunnte und nur ganz schwach saure Losung Wenn man abermals Schwefelwasserstoff einleitet, wird schwarzes Bleisulfid gefallt Hieraus ergibt sich die praktische Regel, daß man Metalle nur aus schwach salpetersauren Losungen mit Schwefelwasserstoff ausfallen kann

Versuch 184. In einen Zylinder mit Schwefelwasserstoff halte man einen Streifen feuchtes blaues Lackmuspapier Er wird gerotet Schwefelwasserstoff ist also, ebenso wie die Halogenwasserstoffe, eine Saure, deren Salze die Sulfide sind

Versuch 185 Ob ein Metallsulfid durch Schwefelwasserstoff ausgefallt wird, richtet sich danach, ob die betreffende Losung sauer, neutral oder alkalisch reagiert Kupfersulfid z B fallt aus schwach sauren Losungen aus, da es in Sauren unloslich ist, wogegen z B Eisensulfid aus sauren Losungen n i c h t ausfallt weil es von Sauren gelost wird Man lose etwas Eisensulfat zusammen mit einer gleichgroßen Menge Brechweinstein in Wasser und gebe so viel Salzsaure zu, daß der beim Auflosen des Brechweinsteins entstandene Niederschlag wieder gelost wird Wenn man nun Schwefelwasserstoff einleitet, fallt nur orangegelbes Antimonsulfid aus, wahrend alles Eisen in Losung bleibt Nachdem alles Antimon ausgefallt [1]) ist, filtriert man von dem Sulfidniederschlag ab und versetzt das eisenhaltige Filtrat bis zur deutlich a l k a l i s c h e n Reaktion mit Ammoniak Beim abermaligen Einleiten von Schwefelwasserstoff fallt nun alles Eisen als schwarzes Sulfid aus (Das Filtrat kann vielleicht so viel Schwefelwasserstoff gelost enthalten, daß bereits beim Zugeben von Ammoniak Eisensulfid ausfallt Will man das vermeiden, dann muß das Filtrat bis zur volligen Entfernung des Schwefelwasserstoffs gekocht werden Dann fallt ein Überschuß von Ammoniak nur braunliches Eisenhydroxyd

[1]) Dies geschieht nur dann sicher, wenn man den Schwefelwasserstoff unter Umschutteln 10 Minuten lang in die schwach erwarmte Losung einleitet, wie in Versuch 165 beschrieben

aus, das von Schwefelwasserstoff sofort in das tiefschwarze Sulfid übergeführt wird.)

Versuch 186. Der vorige Versuch hat uns gezeigt, daß durch das Verhalten ihrer Sulfide die Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe (siehe S. 81) in zwei Unterabteilungen zerfallen, nämlich in Metalle, deren Sulfide in saurer, und solche, deren Sulfide in alkalischer Lösung gefällt werden. Anstatt nun bei den Metallen der zweiten Abteilung den Schwefelwasserstoff in die durch Ammoniak alkalisch gemachte Lösung einzuleiten, können wir statt dessen auch eine aus Ammoniak und Schwefelwasserstoff bestehende Verbindung, nämlich Schwefelammonium, zufügen. Das im vorigen Versuch erhaltene eisenhaltige Filtrat wird mit Schwefelammonium im Überschuß versetzt, worauf ebenfalls Eisensulfid ausfällt. (Die Metalle, deren Sulfide durch Schwefelammonium gefällt werden, werden in der analytischen Chemie zu einer besonderen „Schwefelammoniumgruppe" vereinigt. Es gehört also Antimon zur Schwefelwasserstoff-, Eisen zur Schwefelammoniumgruppe.)

Versuch 187. Da Schwefelwasserstoff zweibasisch ist, kann er mit einwertigen Metallen auch saure Salze von der Allgemeinformel $\overset{I}{M}HS$, die Sulfhydrate oder Hydrosulfide, bilden. Um eine solche Verbindung darzustellen, leitet man in ein halbes Reagenzglas voll starker Kalilauge so lange Schwefelwasserstoff ein, als noch Gas absorbiert wird. Dann läßt man im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure oder Phosphorpentoxyd auskrystallisieren. Nach einiger Zeit erhält man bräunliche, sehr zerfließliche Krystalle von Kaliumhydrosulfid, KHS:

$$KOH + H_2S = KHS + H_2O$$

Versuch 188. Das im Versuch 186 mehrfach genannte Schwefelammonium ist das Salz des Ammoniums mit dem Schwefelwasserstoff, also Ammoniumsulfid, $(NH_4)_2S$. Man leitet in ziemlich konzentrierte Ammoniakflüssigkeit so lange Schwefelwasserstoff, bis sich die Lösung gerade schwach gelblich zu färben beginnt. Dann gibt man noch das gleiche Volumen reinen Ammoniaks (von derselben Konzentration wie das vorher verwandte) zu und hat damit eine Lösung von Schwefelammonium. Die Flüssigkeit ist farblos, wird aber nach einiger Zeit gelb infolge der Bildung von Ammoniumpolysulfiden, die der Formel $(NH_4)_2S_x$ ($x = 2$ bis 5) entsprechen. Ammoniumhydrosulfid, NH_4HS, ist eine farblose Flüssigkeit, die beim Sättigen von Ammoniak mit Schwefelwasserstoff erhalten wird. Sie wird gewöhnlich zu analytischen Zwecken als „Schwefelammonium" verwandt, während die gelben Polysulfide als „gelbes Schwefelammonium" zur Trennung gewisser Metallsulfide gebraucht werden.

Versuch 189. Die Analogie zwischen dem Wasser $O{<}^{H}_{H}$ und dem Schwefelwasserstoff $S{<}^{H}_{H}$ läßt vermuten, daß es auch ein dem Wasserstoffsuperoxyd H_2O_2 entsprechendes Wasserstoffpersulfid H_2S_2 gibt. Gestützt wird diese Vermutung durch das Vorhandensein der Alkalipolysulfide, die sich als Salze des Wasserstoffpersulfids auffassen lassen (Z. B. $2\,NH_4OH + H_2S_x = (NH_4)_2S_x + 2\,H_2O$). Man koche 10 g gelöschten Kalk und 10 g Schwefelblumen in einer Abdampfschale mit etwa 160 ccm Wasser so lange bis die Flüssigkeit eine rotgelbe Farbe angenommen hat. (Falls zu viel Wasser verdampft sein sollte, wird es wieder durch frisches ersetzt.) Die Flüssigkeit wird filtriert und auf einmal in einen geräumigen Hahntrichter gegossen, der ein 30° warmes Gemisch aus 40 ccm konzentrierter Salzsäure und 40 ccm Wasser enthält. Es sammelt sich an dem Boden des Trichters eine gelbe ölige Flüssigkeit an, die durch den Hahn in ein bereitstehendes Becherglas abgelassen wird (Fig. 172.) Das gelbe Öl ist Wasserstoffpersulfid und hat die Zusammensetzung H_2S_x, wobei der Wert für x zwischen 2 und 5 schwankt. Die rote Flüssigkeit enthielt Calciumpentasulfid, CaS_5, das bei seiner Zersetzung durch Salzsäure Wasserstoffpersulfid und Calciumchlorid lieferte.

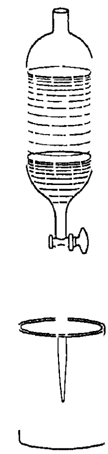


Fig. 177. Darstellung von Wasserstoffpersulfid.

Versuch 190. Man bringe 2 ccm Wasserstoffpersulfid in ein Reagenzglas und erwärme mit etwas Wasser. Man wird den Geruch von Schwefelwasserstoff bemerken, während sich Schwefel ausscheidet

$$H_2S_x = H_2S + S_{(x-1)}$$

Diese Zersetzung ist ganz analog derjenigen, die Wasserstoffsuperoxyd in der Wärme erleidet

$$H_2O_2 = H_2O + O \quad \text{(siehe S. 28)}$$

Oxyde und Säuren des Schwefels.

Schwefeldioxyd und schweflige Säure.

Schwefeldioxyd entsteht beim Verbrennen des Schwefels an der Luft sowie bei der Reduktion der Schwefelsäure durch gewisse Metalle oder Kohle.

Versuch 191. Ein gewöhnlicher Gasentwicklungsapparat wird mit Kupferschnitzeln (oder ein paar Pfennigstücken) beschickt. Durch

das Trichterrohr gießt man so viel konzentrierte Schwefelsaure nach, daß das Kupfer völlig bedeckt wird, und erhitzt Es entwickelt sich ein stechend riechendes Gas — Schwefeldioxyd —, mit dem man einige Zylinder nach dem Luftverdrangungsverfahren füllen kann

$$2\,H_2SO_4 + Cu = CuSO_4 + 2\,H_2O + SO_2.$$

Diese Reaktionsgleichung ist nur dann verstandlich, wenn man sie in mehrere Untergleichungen zerlegt

$$\begin{aligned} \text{I}\quad & H_2SO_4 + \overset{\text{II}}{Cu} = CuSO_4 + H_2. \\ \text{II}\quad & H_2SO_4 + H_2 = H_2SO_3 + H_2O \\ \text{III}\quad & H_2SO_3 = H_2O + SO_2 \end{aligned}$$

1 Ein Molekül Schwefelsaure bildet mit einem Molekül Kupfer ein Molekul Kupfersulfat Dabei wird naturlich ein Molekül Wasserstoff frei

2 Der Wasserstoff reduziert in statu nascendi ein weiteres Molekül Schwefelsaure zu schwefliger Saure und Wasser (siehe S 87)

3 Die unbestandige schweflige Saure zerfallt sofort in ihr Anhydrid, Schwefeldioxyd, und Wasser (siehe S 87)

Versuch 192. Ein weiterer Versuch soll uns die bei der Bildung des Schwefeldioxyds stattfindende Reduktion der Schwefelsaure noch anschaulicher machen Wenn ein Korper einen andern reduziert, so wird er selbst dabei natürlich oxydiert Wir mussen also einen Stoff zur Reduktion anwenden, dessen Oxydationsprodukt wir leicht nachweisen können Es wird der gleiche Apparat wie zum vorigen Versuch zusammengestellt An Stelle der Kupferschnitzel verwenden wir jetzt etwas pulverisierte Holzkohle und leiten das sich entwickelnde Gas erst durch eine Waschflasche mit möglichst wenig Wasser (das Rohr soll höchstens 1 mm tief eintauchen), dann durch eine zweite Waschflasche, die etwas Kalkwasser enthalt

Sobald man die Gasentwicklung durch kraftiges Erhitzen in Gang bringt, bildet sich in der zweiten Waschflasche ein weißer Niederschlag von Calciumcarbonat Dies ist also ein Beweis dafur daß die Kohle die Schwefelsaure reduziert und sich selbst dabei zu Kohlendioxyd oxydiert hat Das gleichzeitig gebildete Schwefeldioxyd wird größtenteils in der ersten Waschflasche absorbiert[1]) und leicht an seinem stechenden Geruch erkannt

$$2\,H_2SO_4 + C = CO_2 + 2\,SO_2 + 2\,H_2O$$

Versuch 193. In den im Versuch 129 beschriebenen Gasentwicklungsapparat aus Kochflasche und Tropftrichter fullt man eine kalt ge-

[1]) Wegen der heftigen Absorption muß man durch kraftiges Erhitzen fur reichliche Gasentwicklung sorgen, damit das Wasser aus der Waschflasche nicht in die Kochflasche zurucksteigt

sattigte Losung von Natriumsulfit und laßt aus dem Tropftrichter langsam konzentrierte Schwefelsaure zutropfen Es entwickelt sich ein regelmaßiger Strom von Schwefeldioxyd, da das schwefligsaure Natrium durch die starkere Saure zersetzt wird

$$Na_2SO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O + SO_2$$

Wenn man an Stelle von Natriumsulfit die unter dem Namen „Bisulfitlauge" kaufliche konzentrierte Losung von saurem Natriumsulfit (doppeltschwefligsaures Natrium, Natriumdisulfit) $NaHSO_3$ anwendet, erhalt man doppelt so viel Schwefeldioxyd

$$2\,NaHSO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,H_2O + 2\,SO_2$$

Diese Herstellungsweise ist die bequemste

Versuch 194. Man stelle einen mit Schwefeldioxyd gefullten Zylinder mit der Mundung unter Wasser und ziehe die Glasplatte weg Das Wasser steigt rasch bis zu betrachtlicher Hohe, da das Gas stark absorbiert wird Die Losung reagiert sauer und enthalt schweflige Saure, H_2SO_3

Versuch 195 In einen Zylinder mit Schwefeldioxyd taucht man eine brennende Kerze Sie erlischt sofort (Anwendung von Schwefeldioxyd zu Feuerloschzwecken in vielen Handfeuerloschapparaten, die die Materialien zur Entwicklung von Schwefeldioxyd enthalten)

Versuch 196. Ein Schwefeldioxydentwicklungsapparat (am besten der aus Versuch 193) wird mit einer konzentrierte Schwefelsaure enthaltenden Waschflasche verbunden Das dort getrocknete Gas wird durch ein 40 cm langes senkrechtes Rohr geleitet, das mit Hilfe eines durchbohrten Korks und eines weiten Glasrohrs zu einem Kuhler hergerichtet ist Der Kuhlermantel wird mit einer wirksamen Kaltemischung (s Tabelle am Schluß des Buchs) gefullt, und unter ihm ein in der gleichen Kaltemischung stehendes Reagenzglas aufgestellt (Fig 173) Das Gas kondensiert sich in dem Kuhlrohr zu einer Flussigkeit und sammelt sich in dem Reagenzglas an Sobald man das Reagenzglas aus der Kaltemischung nimmt, geht das flussige Schwefeldioxyd unter bedeutender Tem-

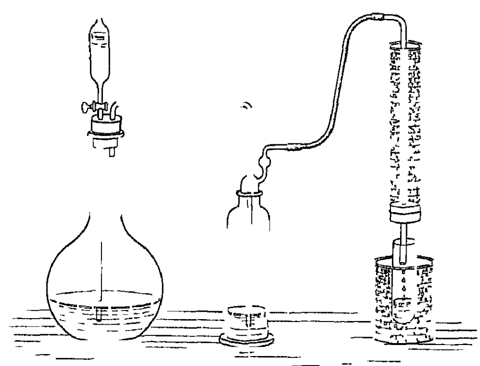


Fig 178
Darstellung von flussigem Schwefeldioxyd

peraturerniedrigung wieder in den gasförmigen Zustand über Wenn man es flüssig aufbewahren will, muß man statt des Reagenzglases eine Einschmelzflasche (Fig 179) anwenden.

Sobald sich eine genügende Menge Flüssigkeit gebildet hat, wird die Flasche, während sie noch in der Kältemischung steht, an der engen Stelle abgeschmolzen. (Diese Arbeit muß sehr sorgfältig vorgenommen werden, da der Druck im Innern der Flasche sehr groß ist. Würde man die abgeschmolzene Stelle zu rasch abkühlen lassen, oder wäre das Glas ungleichmäßig erhitzt worden, dann würde es unfehlbar nach einiger Zeit gesprengt.) Sehr bequem, aber teuer, sind die Hoffmannschen Vorlagen zur Aufbewahrung flüssigen Schwefeldioxyds mit 2 oder 3 Glashähnen (Fig 180.) Sie machen den Kühler entbehrlich und werden direkt mit geöffneten Hähnen a, b und c in die Kältemischung gestellt Das Schwefeldioxyd kondensiert sich dann und kann nach Schließung der Hähne aufbewahrt werden. Will man Dioxyd entnehmen, so öffnet man b, läßt etwas Flüssigkeit in die Erweiterung zwischen a und b laufen schließt b und öffnet a.



Fig 179 Einschmelzflasche.

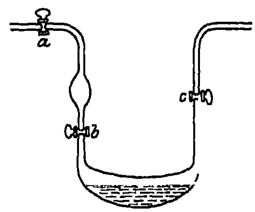


Fig 180 Hoffmannsche Vorlage.

Versuch 197. Sehr interessant ist die Umsetzung die zwischen Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff erfolgt (Siehe S 83.) In einen zweifach tubulierten Ballon oder eine zweihalsige Woulffsche Flasche leitet man die beiden Gase ein, worauf sofort reichliche Mengen von Schwefel abgeschieden werden. (Vgl die Bemerkung zu Versuch 179.) Einfacher läßt sich der Versuch anstellen, indem man einen Zylinder mit Schwefelwasserstoff auf einen gleich großen mit Schwefeldioxyd stellt und die trennende Glasplatte wegzieht

$$SO_2 + 2\,H_2S = 2\,H_2O + 3\,S$$

Versuch 198. Eine frisch bereitete Lösung von Schwefeldioxyd in Wasser wird mit etwas Bariumchlorid versetzt Es entsteht ein weißer Niederschlag von Bariumsulfit

$$Ba\,Cl_2 + H_2SO_3'' = BaSO_3 + 2\,HCl$$

Der Niederschlag ist in einem Überschuß von Salzsäure löslich (Wesentlicher Unterschied von Bariumsulfat!)

Versuch 199. Eine rote Rose oder Nelke wird in einen Zylinder mit Schwefeldioxyd gestellt oder in wäßrige schweflige Säure getaucht Nach einiger Zeit ist die rote Farbe völlig verschwunden Nun

tauche man die Rose in verdünnte Schwefelsäure, die rote Farbe kommt wieder zum Vorschein. Schwefeldioxyd oder schweflige Säure übt also eine wesentlich andere bleichende Wirkung aus als Chlor. Während Chlor die Farbstoffe zerstört, bildet schweflige Säure mit ihnen wahrscheinlich farblose Salze, die dann durch die stärkere Schwefelsäure wieder zersetzt werden.

Schwefeltrioxyd und Schwefelsäure

Versuch 200. Die Darstellung des Schwefeltrioxyds aus Sauerstoff und Schwefeldioxyd läßt sich mit Hilfe eines sehr sinnreichen, von G. Müller angegebenen Apparates ausführen. Es handelt sich darum, ein Gemenge aus 2 Teilen Schwefeldioxyd und einem Teile Sauerstoff herzustellen und es unter Vermittelung von Platin als Katalysator (siehe S. 71) zu Schwefeltrioxyd zu vereinigen. Den dazu dienenden Apparat zeigt die Figur 176.

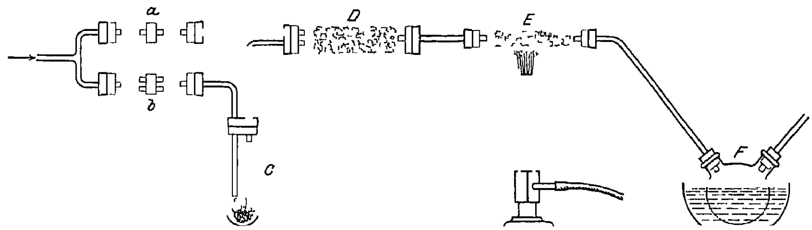


Fig. 181.
Darstellung von Schwefeltrioxyd.

Durch das Gabelrohr wird der eingeleitete Sauerstoffstrom in 2 Teile geteilt. Der eine gelangt nach dem Passieren des gleich zu besprechenden Rohre a in das Rohr D, der andere geht durch das Rohr b erst in das Reagenzglas C, in dem Schwefel brennt. Er wird dort in Schwefeldioxyd verwandelt und gelangt dann ebenfalls nach D. Um zu bewirken, daß doppelt so viel Dioxyd als Sauerstoff in D eintritt, sind die Reguliervorrichtungen a und b eingeschaltet: a enthält eine Glasröhre, b dagegen zwei. Es gelangt also doppelt so viel Sauerstoff nach C zu dem brennenden Schwefel, als direkt durch a in D eintreten kann. Das Rohr D enthält etwas Watte zur Reinigung des Gasgemisches. E ist ein Stück schwer schmelzbares Glasrohr, das zum Teil mit platiniertem Asbest gefüllt ist. In ihm findet die Vereinigung zu Schwefeltrioxyd statt, das sich in der gut gekühlten Vorlage F verdichtet. Um den Apparat in Betrieb zu setzen, leitet man zunächst gewaschenes und in Schwefelsäure getrocknetes Sauerstoffgas durch das Gabelrohr ein, erhitzt, wenn alle Luft aus dem Apparat vertrieben ist, den Platinasbest in E und setzt dann den Schwefel in C in Brand.

Das Anzünden des Schwefels geschieht am besten auf die Weise, daß man ihn erst zum Schmelzen bringt und dann ein bohnengroßes Stück Bimsstein, das man mit Schwefel getränkt und angezündet hat, in das Glas wirft Der Platinasbest wird hergestellt, indem man langfaserigen Asbest mit einer ziemlich konzentrierten Platinchloridlösung übergießt, die Flüssigkeit dann abtropfen läßt und ihn in Ammoniak legt. Es bildet sich gelber Platinsalmiak auf dem Asbest Man bringt ihn dann, nachdem man das überschüssige Ammoniak wieder hat abtropfen lassen, in einen Schmelztiegel und erhitzt ihn so lange, bis er vollständig mit schwarzem, metallischem Platin überzogen ist. Darauf füllt man ihn noch warm in das Rohr E. Das Reagenzglas C muß ziemlich groß gewählt werden ($2\frac{1}{2}$ cm Durchmesser) Das Sauerstoffeinströmrohr soll etwa 10 mm über dem brennenden Schwefel endigen, während das Ableitungsrohr für das gebildete Schwefeldioxyd zwischen C und D genügend weit sein muß, damit es nicht durch sublimierenden Schwefel verstopft wird Selbstverständlich ist, daß alle Glasröhren in a und b gleiche Weite haben und luftdicht eingesetzt sein müssen Nötigenfalls sind also die sie tragenden Korke noch mit Paraffin zu dichten

Versuch 201. Durch die Vereinigung von Schwefeltrioxyd (Schwefelsäureanhydrid) mit Wasser entsteht Schwefelsäure Man werfe $^1/_{10}$ g Schwefeltrioxyd in ein Becherglas mit Wasser (Vorsicht, Schutzbrille!) Es erfolgt unter Zischen, mitunter sogar unter leichter Explosion, die chemische Vereinigung zu Schwefelsäure Man versetze die Flüssigkeit mit einigen Tropfen Bariumchlorid es entsteht ein weißer, in Salzsäure unlöslicher Niederschlag von Bariumsulfat. (Siehe Vers 111 und 198)

Versuch 202 Der Vorgang bei der Schwefelsäurebereitung nach dem Bleikammerverfahren läßt sich leicht veranschaulichen Das Wesentlichste, das wir im ersten Teil nur äußerst schematisch angeben konnten, ist die Rolle, die die Salpetersäure dabei spielt Sie zerfällt nämlich zum Teil in verschiedene Stickoxyde, die Sauerstoff abgeben und dadurch das Schwefeldioxyd zu Trioxyd oxydieren Den abgegebenen Sauerstoff nehmen sie aus der Luft, die gleichzeitig eingeführt wird, wieder auf, verwandeln sich dadurch wieder in das ursprüngliche Oxyd, geben wieder Sauerstoff an das Schwefeldioxyd ab usw Es spielt also die Salpetersäure, d h das aus ihr abgespaltene Stickoxyd, die Rolle eines Sauerstoffübertragers, da ja das Stickoxyd selbst an der chemischen Umsetzung nicht teilnimmt, sondern nur eine Art „Durchgangsstation" für unbegrenzte Mengen Sauerstoff bildet Der Theorie nach müßte also eine geringe Menge Salpetersäure zur Oxydation unbeschränkter Massen von Schwefeldioxyd genügen In der Praxis

tritt natürlich doch immer ein geringer Verlust an Salpetersäure durch Verdampfung, Auflösung in der Schwefelsäure usw. ein.

Wie schon im ersten Teil erwähnt, sind die Reaktionen zwischen Schwefeldioxyd und Salpetersäure noch nicht völlig aufgeklärt. Es bilden sich verschiedene komplizierte Zwischenprodukte, von denen wir einige am Schluß der Versuche mit Schwefel darstellen wollen. In ganz groben Umrissen läßt sich die Oxydation des Schwefeldioxyds durch die Gleichungen wiedergeben:

$$SO_2 + NO_2 = SO_3 + NO$$
$$NO + O = NO_2 \text{ (siehe Versuch 100)}$$
$$SO_2 + NO_2 = SO_3 + NO \text{ usw.}$$

Man füllt einen Zylinder oder eine Kochflasche mit farblosem Stickstoffoxyd (Versuch 99). Dann läßt man eine Spur Luft eintreten, so daß sich braunes Stickstoffdioxyd bildet. Jetzt gibt man einige Kubikzentimeter mit Schwefeldioxyd gesättigtes Wasser zu und schüttelt kräftig um. Die braune Farbe verschwindet.

$$SO_2 + H_2O + NO_2 = H_2SO_4 + NO$$

Nun läßt man wieder Luft in die Flasche treten: es bildet sich wieder braunes Dioxyd, das wieder mit Schwefeldioxydlösung reduziert wird usw. Die gebildete Schwefelsäure läßt sich durch Bariumchlorid leicht nachweisen.

Versuch 203. Hat uns der vorige Versuch die Theorie des Bleikammerverfahrens gezeigt, so wollen wir nun auch die Praxis kennen lernen. Wir stellen uns den hier abgebildeten Apparat zusammen.

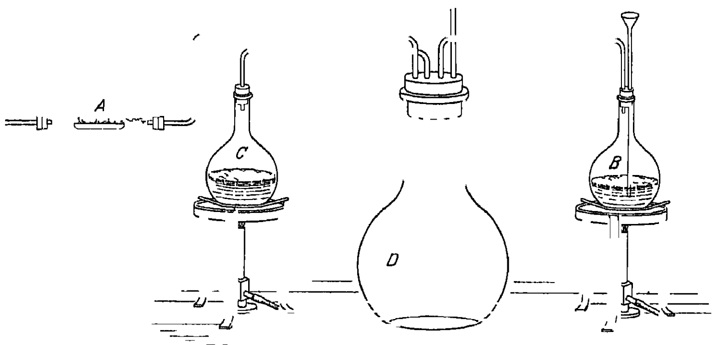


Fig. 182.
Darstellung von Schwefelsäure nach dem Bleikammerverfahren.

Die Stelle des „Kiesofens" vertritt das Verbrennungsrohr A (Fig. 182), in dem ein langsamer Luft- oder Sauerstoffstrom über brennenden Schwefel geleitet wird. Das so gebildete Dioxyd gelangt in die große, mit einem vierfach durchbohrten Kork verschlossene Kochflasche D, die die

Rolle der „Bleikammer“ spielt. In D wird gleichzeitig noch Stickoxyd aus B und Wasserdampf aus C eingeleitet. Das vierte, gerade Rohr dient zur Ableitung überschüssiger Gase und wird am besten mit dem Abzug verbunden. Um den Schwefel in A zu verbrennen, bringt man Schwefelblumen in ein kleines Porzellanschiffchen, entzündet sie und schiebt das Schiffchen ins Rohr. An Stelle der Kochflasche D kann auch eine vierhalsige Woulffsche Flasche angewandt werden.

Versuch 204. Man setze den im vorigen Versuch beschriebenen Apparat in Gang, jedoch ohne Zufuhr von Wasserdampf nach der „Bleikammer“. Nach kurzer Zeit bedecken sich die Wände der Kochflasche mit weißen „Bleikammerkrystallen“, die sich bei der Einführung von Wasserdampf lösen.

Versuch 205. Zur Darstellung der Schwefelsäure nach dem „Kontaktverfahren“ bedient man sich des Apparates aus Versuch 200. Die Vorlage F wird mit 50 ccm Wasser beschickt, worauf man direkt reine Schwefelsäure erhält.

Versuch 206. In einer Abdampfschale werden vorsichtig 40 ccm konzentrierte Schwefelsäure in 10 ccm Wasser gegossen. Wenn man die Flüssigkeiten durch Umrühren mit einem Thermometer mischt, wird man finden, daß die Temperatur weit über 100° steigt. Diese starke Erhitzung läßt darauf schließen, daß eine teilweise chemische Vereinigung zwischen Schwefelsäure und Wasser, d. h. eine Hydratbildung, stattfindet. Tatsächlich erhält man auch beim Abkühlen des Gemischs unter 0° Krystalle eines der Formel $H_2SO_4 + H_2O$ entsprechenden Hydrats. Außer diesem kennt man noch eine Reihe anderer Hydrate mit wechselndem Wassergehalt.

Versuch 207. Die Hydratbildung beim Vermischen von Schwefelsäure und Wasser ist auch die Ursache der dabei eintretenden Verringerung des Volumens. Eine 100 ccm fassende Burette wird genau bis zum 50. Teilstrich mit Wasser gefüllt. Dann gibt man langsam noch 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure zu und mischt sehr vorsichtig durch Umrühren mit einem langen Glasstab und schwaches Hin- und Herneigen der Burette (Vorsicht wegen starker Erhitzung!). Nachdem die Flüssigkeiten gehörig durchmischt sind, liest man ihr Volumen ab und wird nicht 100 ccm, sondern einige Kubikzentimeter weniger finden.

Versuch 208. Man tauche ein Stückchen Holz in konzentrierte Schwefelsäure. Es wird infolge der Ausscheidung von Kohle schwarz.

Versuch 209. In eine warme, möglichst starke Zuckerlösung wird langsam konzentrierte Schwefelsäure gegossen. Es scheiden sich voluminöse schwarze Massen ab, die aus fast reinem Kohlenstoff bestehen.

(Siehe S 84 und vgl auch die Einwirkung von Chlor auf Kohlenwasserstoffe, Vers 122 und 123)

Versuch 210. Man fulle zwei Reagenzglaser halb voll verdunnte Schwefelsaure und gebe in das eine etwas metallisches Magnesium, in das andere Magnesiumoxyd Das Metall lost sich unter Wasserstoffentwicklung, das Oxyd ohne irgendein Gas in Freiheit zu setzen Aus beiden Losungen kristallisiert nach dem Eindampfen Magnesiumsulfat aus

$$Mg + H_2SO_4 = MgSO_4 + H_2$$
$$MgO + H_2SO_4 = MgSO_4 + H_2O$$

In ahnlicher Weise werden die meisten anderen Metalle von Schwefelsaure zu Sulfaten gelost

Eine Auflosung von Schwefeltrioxyd in Schwefelsaure stoßt an der Luft dicke weiße Dampfe aus und ist die „rauchende Schwefelsaure" oder das „Nordhauser Vitriolol" des Handels Sein Name kommt daher, daß es ehemals in Nordhausen durch Rosten von Eisensulfat („Eisenvitriol") hergestellt wurde

Versuch 211. Etwas saures Kaliumsulfat, $KHSO_4$ wird in einem hessischen Tiegel bis zur Rotglut erhitzt Das Salz schmilzt unter Aufschaumen gibt Wasser ab und geht in Kaliumpyrosulfat, $K_2S_2O_7$ uber

$$2\,KHSO_4 = K_2S_2O_7 + H_2O$$

Bei noch starkerem Erhitzen gibt das Pyrosulfat Schwefeltrioxyd ab und wird dadurch teilweise zu Kaliumsulfat

$$K_2S_2O_7 = K_2SO_4 + SO_3$$

Versuch 212 Auf den durch den vorigen Versuch erlauterten Reaktionen beruht die Anwendung des sauren Kaliumsulfats (Kaliumdisulfats) zum „Aufschließen" unloslicher Oxyde Man gluhe in einem Schmelztiegel eine kleine Menge Eisenoxyd bei heller Rotglut etwa 5 Minuten lang und uberzeuge sich nach dem Erkalten zunachst davon, daß das Oxyd durch diese Behandlung die Fahigkeit verloren hat, sich in Sauren zu losen Um es einer chemischen Untersuchung zuganglich zu machen, muß man es also erst „aufschließen" Das Oxyd wird mit der sechsfachen Menge Kaliumdisulfat in der Reibschale zusammengerieben und dann im Schmelztiegel bei gelinder Warme geschmolzen Die erkaltete Masse wird in warmem Wasser gelost, mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Schwefelammonium versetzt Es fallt schwarzes Eisensulfid aus (vgl Versuch 185) wodurch bewiesen ist, daß das Oxyd wirklich in eine losliche Form ubergefuhrt worden ist Es hat sich mit dem Pyrosulfat zu Ferrisulfat und Kaliumsulfat umgesetzt

$$Fe_2O_3 + 3\,K_2S_2O_7 = Fe_2(SO_4)_3 + 3\,K_2SO_4$$

Die Umsetzung vollzieht sich hier schon bei niederer Temperatur, weil in Gegenwart des Eisenoxyds das Schwefeltrioxyd von dem Pyrosulfat leichter abgespalten wird

Freie Pyroschwefelsaure bildet bei 35° schmelzende Krystalle. Man kann sie sich, wie alle Pyrosauren, entstanden denken durch Austritt eines Molekuls Wasser aus zwei Molekulen normaler Saure und Verkettung der Reste

$$2\,H_2SO_4 = H_2S_2O_7 + H_2O$$

Da die Pyroschwefelsaure zweibasisch ist, kann sie auch saure Pyrosulfate von der Allgemeinformel

$$\overset{I}{M}HS_2O_7$$

bilden

Thioschwefelsaure

Versuch 213 Eine maßig starke Lösung von Natriumsulfit wird mit etwas Schwefelblumen versetzt und in einer Abdampfschale ¼ Stunde lang gekocht Dann filtriert man, dampft das Filtrat etwas ein und laßt auskrystallisieren Es entstehen schöne Krystalle von Natriumthiosulfat, $Na_2S_2O_3$, indem das Sulfid einfach Schwefel angelagert hat:

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$$

Versuch 214. Etwas Natriumthiosulfatlösung wird schwach erwarmt und mit einigen Tropfen verdünnter Salzsaure versetzt Es scheidet sich Schwefel ab, wahrend Schwefeldioxyd entweicht:

$$\begin{aligned} &\text{I. } Na_2S_2O_3 + 2\,HCl = 2\,NaCl + H_2S_2O_3 \\ &\text{II } H_2S_2O_3 = S + H_2SO_3 \\ &\text{III. } H_2SO_3 = SO_2 + H_2O. \end{aligned}$$

Wenn man die 3 Teilgleichungen in eine zusammenzieht, so ergibt das

$$Na_2S_2O_3 + 2\,HCl = 2\,NaCl + S + SO_2 + H_2O$$

Versuch 215. Eine Natriumthiosulfatlösung wird mit einigen Tropfen Silbernitrat versetzt Es entsteht ein weißer Niederschlag von Silberthiosulfat[1]), der aber schnell gelb und dann schwarz wird, da er durch das Wasser zersetzt wird

$$\begin{aligned} &\text{I } 2\,Na + S_2O_3'' + 2\,Ag + 2\,NO_3' = Ag_2S_2O_3 + 2\,NaNO_3, \\ &\text{II } Ag_2S_2O_3 + H_2O = \underset{\text{(schwarz)}}{Ag_2S} + H_2SO_4 \end{aligned}$$

[1]) Im Überschuß von Natriumthiosulfat lost sich Silberthiosulfat zu einem Komplexsalz (Siehe Vers 217)

Versuch 216. Wenn man statt des Silbernitrats im vorigen Versuch Bariumchlorid verwendet, so erhält man einen weißen Niederschlag von Bariumthiosulfat

$$Ba + S_2O_3'' = BaS_2O_3$$

Bariumthiosulfat ist leicht löslich in heißem Wasser (Unterschied von Bariumsulfat und Bariumsulfit!)

Versuch 217. Etwas frisch ausgefälltes und gewaschenes Chlorsilber (vgl Vers 558) wird mit einer ziemlich starken Natriumthiosulfatlösung übergossen Das Silberchlorid wird zunächst in Silberthiosulfat, $Ag_2S_2O_3$, verwandelt, das dann mit einem Überschuß von Natriumthiosulfat ein leicht lösliches Doppelsalz von der Zusammensetzung $AgNaS_2O_3$ bildet („Fixiersalz" siehe S 88)

Überschwefelsäure (Perschwefelsäure)

Versuch 218. Etwas Ammoniumpersulfat wird in einem Glührohrchen oder Reagenzglas erhitzt Es entweicht Sauerstoff, was mittels des glimmenden Spans festgestellt wird

Versuch 219. Ammoniumpersulfatkrystalle werden in Wasser gelöst Man vernimmt dabei ein sehr charakteristisches, knisterndes Geräusch Zu der Lösung gibt man etwas Silbernitrat Es entsteht ein schwarzer Niederschlag von Silbersuperoxyd

Versuch 220. Wenn man eine Ammoniumpersulfatlösung mit Bariumchlorid versetzt, entsteht kein Niederschlag Nun erhitze man die Flüssigkeit zum Sieden es entsteht jetzt ein weißer Niederschlag von Bariumsulfat Durch die Wärme ist also das Persulfat zerlegt worden

Seltene Säuren und Oxyde des Schwefels Polythionsäuren, unterschweflige Säure, Carosche Säure, Schwefelsesquioxyd, Schwefelheptoxyd

Durch Einwirkung von Jod auf Natriumthiosulfat entsteht das Salz $Na_2S_4O_6$ nach der Gleichung

$$2\,Na_2S_2O_3 + J_2 = Na_2S_4O_6 + 2\,NaJ$$

Die Verbindung $Na_2S_4O_6$ ist also das Natriumsalz einer zweibasischen Säure $H_2S_4O_6$, die Tetrathionsäure heißt Außer ihr kennt man noch die Säuren

$H_2S_2O_6$ Di-
$H_2S\ O_6$ Tri-
$H_2S_5O_6$ Penta-
und wahrscheinlich auch $H_2S_6O_6$ Hexa-
} thionsäure

Wie man sieht, unterscheiden sie sich durch die Anzahl der im Molekül enthaltenen Schwefelatome voneinander, die ihnen auch den

Namen gegeben haben. Zusammenfassend nennt man diese Säuren Polythionsäuren[1]). Einige von ihnen sind in freiem Zustand bekannt, andere nur in Form ihrer Salze. Die freien Säuren zerfallen mehr oder weniger leicht in Schwefelsäure, Schwefeldioxyd und eine entsprechende Menge Schwefel:

$$H_2S_xO_6 = H_2SO_4 + SO_2 + (x - 2)\,S$$

Versuch 221. Zu einer Natriumthiosulfatlösung wird tropfenweise eine Lösung von 1 g Jod in 25 ccm 1 proz. Jodkalilösung zugegeben. Die braune Farbe des Jods verschwindet sofort, bis alles Thiosulfat in Tetrathionat übergeführt ist. Diese Reaktion wird in der Maßanalyse zur Bestimmung des Gehalts von Jod- und Thiosulfatlösungen verwandt.

Versuch 222. Ein Gemisch aus freiem Schwefel in fein verteiltem Zustand und den verschiedensten Polythionsäuren ist die W a c k e n r o d e r s c h e F l ü s s i g k e i t. In 480 ccm Wasser leitet man bis beinahe zur Sättigung Schwefeldioxyd ein. Dann kühlt man die so erhaltene Lösung durch Eiswasser auf eine zwischen + 3° und + 6° liegende Temperatur ab und leitet 2—3 Stunden lang einen langsamen Strom Schwefelwasserstoff durch. (Die Temperatur ist stets in den angegebenen Grenzen zu halten.) Darauf läßt man in verschlossener Flasche 24 Stunden im Dunkeln stehen (am besten in einem Eisschrank), wiederholt dann das Einleiten von Schwefelwasserstoff (1—2 Stunden), läßt wieder im Dunkeln stehen (1—2 Tage) und fährt so lange mit diesem Verfahren fort, bis die Flüssigkeit nach 12 stündigem Stehen nicht mehr nach Schwefeldioxyd riecht. (Das kann 10—14 Tage dauern.) Dann wird von dem nicht in Lösung befindlichen Schwefel abfiltriert. Das Filtrat ist undurchsichtig, in dünnen Schichten rot und hat die oben erwähnte Zusammensetzung. Durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Schwefeldioxyd i n w ä s s e r i g e r L ö s u n g entsteht zunächst Tetrathionsäure:

$$3\,SO_2 + H_2S = H_2S_4O_6 \quad \text{(Vgl. übrigens Vers. 197.)}$$

Die Tetrathionsäure wird dann weiter zersetzt, wobei noch andere Polythionsäuren entstehen. Wenn man die Wackenrodersche Flüssigkeit erhitzt, dann fällt ein Teil des gelösten (kolloidalen) Schwefels aus.

Versuch 223. Um auch ein Salz einer Polythionsäure, das Bariumdithionat, herzustellen, verfahren wir folgendermaßen. Reiner, fein gepulverter Braunstein (etwa 50 g) wird in einem Becherglas mit 200 ccm Wasser übergossen und unter beständigem Umrühren so lange Schwefeldioxyd eingeleitet, bis die Flüssigkeit klar geworden ist. (Während des

[1]) πολύς (polys) = viel, θεῖον (Theion) = Schwefel.

Einleitens von Schwefeldioxyd stellt man das Becherglas in kaltes Wasser.) Man hat so eine Lösung von Mangandithionat erhalten:

$$MnO_2 + 2\,SO_2 = MnS_2O_6$$

Zur Entfernung überschüssigen Schwefeldioxyds sowie etwa entstandener Sulfate gibt man Barytwasser (siehe S. 174) zu, solange noch ein weißer Niederschlag entsteht, filtriert von dem ausgefallten Bariumsulfat in der Wärme (50°) ab und entfernt aus dem klaren Filtrat das überschüssige Barium, indem man so lange Kohlendioxyd durchleitet, als noch weißes Bariumcarbonat gefällt wird. Darauf wird wieder vom Carbonatniederschlag abfiltriert und aus dem Filtrat das überschüssige Kohlendioxyd durch gelindes Erwärmen und Umrühren entfernt. Man hat jetzt eine reine Lösung von Bariumdithionat:

$$MnS_2O_6 + Ba(OH_2) = BaS_2O_6 + Mn(OH)_2$$

Das Filtrat wird bis zum beginnenden Salzhäutchen eingedampft und zur Krystallisation hingestellt. Die erhaltenen Krystalle von Bariumdithionat können auf Tonscheiben getrocknet und dann, gut verschlossen und vor grellem Licht geschützt, aufbewahrt werden.

Versuch 224. Schweflige Säure wird durch naszierenden Wasserstoff zu einer neuen Säure reduziert, der unterschwefligen oder hydroschwefligen Säure, H_2SO_2. Man schütte etwas Zinkstaub in wässerige schweflige Säure. Ein Teil des Zinks wird gelöst, aber trotzdem entwickelt sich kein Wasserstoff, weil er sofort mit dem der schwefligen Säure entzogenen Sauerstoff zu Wasser zusammentritt:

$$H_2SO_3 + 2\,H = H_2SO_2 + H_2O$$

Nachdem man die Flüssigkeit mit dem Zink einige Zeit ruhig hat stehen lassen, hat sie sich gelblich gefärbt, ein Zeichen dafür, daß unterschweflige Säure entstanden ist. Sie übt stark reduzierende Wirkungen aus, da sie das Bestreben hat, unter Sauerstoffaufnahme wieder in schweflige Säure überzugehen. Dies wird durch folgende Versuche bewiesen.

Versuch 225. Etwas unterschweflige Säure wird mit einem Tropfen Silbernitratlösung versetzt. Es fällt schwarzes metallisches Silber aus.

Versuch 226. Wenn man statt Silbernitrat einige Tropfen Indigolösung anwendet, verschwindet die Indigofarbe augenblicklich.

Versuch 227. Wie weit die Reduktion der schwefligen Säure geht, richtet sich nur nach der vorhandenen Menge naszierenden Wasserstoffs. Durch geeignete Versuchsanordnung läßt sie sich sogar bis zum Schwefelwasserstoff reduzieren:

$$H_2SO_3 + 6\,H = H_2S + 3\,H_2O$$

Es wird der in Versuch 129 beschriebene Gasentwicklungsapparat zusammengestellt In den Tropftrichter (Fig. 183) bringt man eine wasserige Lösung von Schwefeldioxyd (= schweflige Saure), in die Kochflasche etwas Zink und verdünnte Salzsaure

Die entwickelten Gase werden in eine verdünnte Bleinitratlösung geleitet Wenn die Wasserstoffentwicklung in der Kochflasche in vollem Gang ist, laßt man aus dem Trichter langsam schweflige Saure zu tropfen Bald zeigt die Schwarzung der Bleilösung das Vorhandensein von Schwefelwasserstoff an

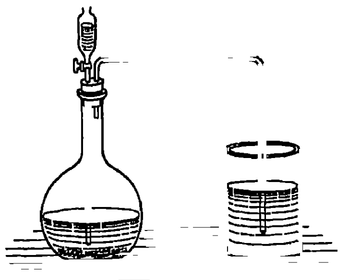


Fig 183.
Reduktion der schwefligen Saure zu Schwefelwasserstoff

Versuch 228. 50 ccm absoluter Alkohol werden mit 5 g Zinkstaub versetzt, worauf man unter beständigem Umrühren Schwefeldioxyd einleitet, bis möglichst viel Zink gelöst ist Man filtriert vom ungelösten Zink ab und laßt das Filtrat (am besten im luftleeren Exsikkator) verdunsten Es bleiben Krystalle von unterschwefligsaurem Zink, (Zinkhydrosulfit) $ZnSO_2$, zuruck. —

Durch Eintragen von Kaliumpersulfat in kalte Schwefelsaure erhalt man eine Saure von der Zusammensetzung H_2SO_5, die nach ihrem Entdecker Carosche Saure heißt und stark oxydierend wirkt Da Kaliumpersulfat schwierig herzustellen ist, bereiten wir die Carosche Saure durch Oxydation von Schwefelsaure mit Wasserstoffsuperoxyd

Versuch 229. 10 ccm „Perhydrol"[1]) werden in einer Kochflasche mit 50 ccm Wasser verdunnt. Auf die Flasche setzt man einen Tropftrichter auf, der mit 165 ccm konzentrierter Schwefelsaure gefullt wird Dann wird die Flasche in Eiswasser gestellt, und unter fortwahrender Bewegung laßt man die Saure langsam in das Wasserstoffsuperoxyd tropfen Nachdem alle Schwefelsaure verbraucht ist, hat man in der Kochflasche Carosche Saure $H_2SO_4 + H_2O_2 = H_2SO_5 + H_2O$, man erkennt sie daran, daß sie Jodkalistarkelosung augenblicklich blaut, da sie Jod freimacht — Es ist bei diesem Versuch darauf zu achten, daß sich der Inhalt der Kochflasche wahrend des Zutropfens der Saure gut mischt und nicht erwarmt —

Durch die Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen auf ein Gemisch aus Schwefeldioxyd und Sauerstoff erhalt man Schwefelhept-

[1]) Konzentriertes Wasserstoffsuperoxyd, das von der Firma Merck in Darmstadt in den Handel gebracht wird

oxyd, S_2O_7, als zähe, bei 0° krystallinisch erstarrende Flüssigkeit. Das Schwefelheptoxyd ist das Anhydrid der Perschwefelsäure

$$S_2O_7 + H_2O = H_2S_2O_8 \text{ (nach anderen Anschauungen } 2\,HSO_4)$$

Ein anderes Oxyd des Schwefels, das Schwefelsesquioxyd, S_2O_3, entsteht beim Eintragen von Schwefelblumen in Schwefeltrioxyd. Es bildet blaue oder braune krystallinische Massen und kann als das Anhydrid der unterschwefligen Säure betrachtet werden

$$S_2O_3 + H_2O = H_2S_2O_4 \ (= 2\,HSO_2)$$

Es ist nicht ganz sicher entschieden, ob der unterschwefligen Säure die einfache Formel HSO_2 oder die doppelte $H_2S_2O_4$ zukommt (Vgl. auch bei der Perschwefelsäure S. 89.) Die Tatsache, daß sie Doppelsalze zu bilden vermag, die 2 Atome einwertiger Metalle enthalten, spricht dafür, daß sie zweibasisch ist, also die Formel $H_2S_2O_4$ hat. Man findet aber meist nur die halbe Formel angegeben.

Verbindungen des Schwefels mit Chlor. Säurechloride

Versuch 230. In eine tubulierte Retorte bringt man 50 g Schwefelblumen. Eine durch den Tubus führende, bis nahe an die Schwefeloberfläche reichende Röhre dient zum Einleiten eines gewaschenen und getrockneten Chlorstroms. Die Retorte steht mit einer gut gekühlten tubulierten Vorlage in Verbindung, durch deren Tubus man die entweichenden Gase in den Abzug leitet. (Fig. 184.)

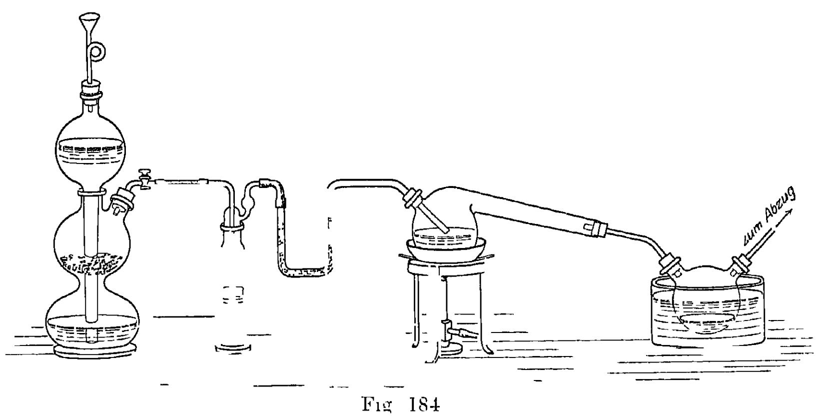


Fig. 184.
Darstellung von Chlorschwefel.

Wenn der Apparat zusammengesetzt ist, beginnt man Chlor in die Retorte zu leiten. Sollte keine Reaktion eintreten, so erwärmt man gelinde; sobald die Reaktion einmal in Gang ist, ist weitere Zufuhr von Wärme unnötig. Es sammelt sich in der Vorlage bei guter Kühlung

eine braungelbe, unangenehm riechende Flussigkeit, Schwefelmonochlorid (Chlorschwefel, Schwefelchlorür), S_2Cl_2, an

Versuch 231. Etwas Chlorschwefel wird in einem Reagenzglas mit Wasser übergossen Infolge der durch das Wasser bewirkten hydrolytischen Spaltung (siehe S 159) des Chlorids wird Schwefel abgeschieden, und es entweicht Schwefeldioxyd Die Lösung reagiert infolge Anwesenheit von Salzsaure sauer

$$2\,S_2Cl_2 + 2\,H_2O = 4\,HCl + SO_2 + 3\,S$$

Die hydrolytische Zersetzung findet bei den meisten Chloriden der Metalloide statt. —

In einigen Sauren des Schwefels lassen sich einzelne Hydroxylgruppen durch elektronegative Elemente, vornehmlich Chlor, ersetzen Es ist dies gewissermaßen das Gegenstuck zu dem normalen Ersatz der (die sauren Eigenschaften bedingenden) H-Ionen durch elektropositive Elemente Während wir uns also im allgemeinen z B. die Schwefelsaure mit zwei ersetzbaren Wasserstoffatomen denken.

$$SO_4\!<\!\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$$

kann sie mit Chlor auch so reagieren, als ob ihr Molekul so aussahe

$$SO_2\!<\!\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$$

mit anderen Worten, als ob es eine Art Base ware, bei der dann natürlich die Hydroxylgruppen durch aquivalente Mengen elektronegativer Elemente ersetzt werden können, genau wie wir z B aus Calciumhydroxyd beim Ersatz der Hydroxylgruppen durch Chlor Chlorcalcium erhalten:

$$Ca\!<\!\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + 2HCl = Ca\!<\!\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + H_2O$$

Die Fahigkeit einer Saure, „Saurechloride" zu bilden, ist also etwas ahnliches wie das amphotere Verhalten gewisser Metalle (Siehe S. 178 und Versuch 432)

Es lassen sich demnach von der Schwefelsaure folgende Saurechloride erwarten

$$SO_2\!<\!\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix},$$

Chlorsulfonsaure, in der eine Hydroxlgruppe durch Chlor ersetzt ist. Sie hat den Charakter einer starken, einbasischen Saure, weshalb man vielleicht deutlicher

$$SO_3\!<\!\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}$$

schreibt, um das eine ersetzbare Wasserstoff-Ion klar zur Anschauung zu bringen

Das zweite mögliche Chlorid der Schwefelsäure wäre

$$SO_2\langle^{Cl}_{Cl},$$

Sulfurylchlorid (Das zweiwertige Radikal $SO_2<$ heißt „Sulfuryl“)

Versuch 232. Die Darstellung des Sulfurylchlorids geschieht durch Vereinigung von Schwefeldioxyd und Chlor unter Vermittelung von Kampfer, dieser Körper hat nämlich die Eigenschaft, Schwefeldioxyd in großen Mengen unter Verflüssigung zu absorbieren Wenn man in die so erhaltene Flüssigkeit Chlor einleitet, so erfolgt die Vereinigung zu Sulfurylchlorid

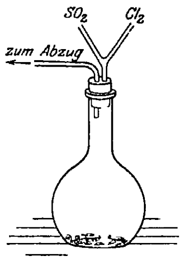


Fig 185
Darstellung des Sulfurylchlorids

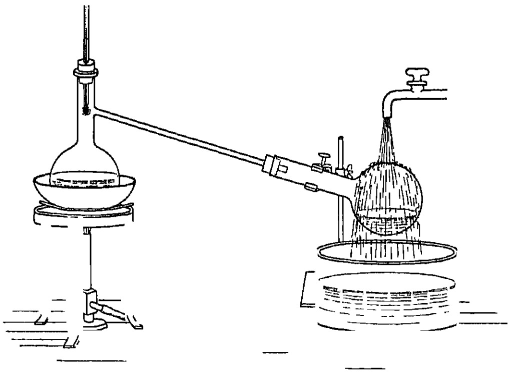


Fig 186
Reinigen des Sulfurylchlorids durch fraktionierte Destillation

Eine Kochflasche von 250 ccm Inhalt wird mit 5 g Kampfer beschickt und in ein Gefäß mit Eiswasser gestellt Ein gut schließender Stopfen trägt ein bis fast auf den Boden der Flasche reichendes Gabelrohr und ein zweites Glasrohr, das zum Ableiten der Gase nach dem Abzug dient (Fig 185)

Man leitet nun zunächst durch den einen Zweig des Gabelrohrs so lange getrocknetes Schwefeldioxyd ein, bis sich der Kampfer verflüssigt hat (Das Gabelrohr muß dann in die Flüssigkeit eintauchen) Wenn die Reaktion so weit vorgeschritten ist, wird durch den anderen Zweig gewaschenes und getrocknetes Chlor eingeleitet Nachdem das Volumen der ursprünglich in der Kochflasche enthaltenen Flüssigkeit um einen merkbaren Betrag gestiegen ist, wird der Versuch unterbrochen, der Kochflascheninhalt in eine Retorte gegossen und das

entstandene Sulfurylchlorid aus dem Wasserbad in eine kühl gehaltene Vorlage abdestilliert. Man erhält es als eine farblose, schwach rauchende Flüssigkeit. Zweckmäßig verwendet man an Stelle der Retorte zur Destillation einen „Fraktionskolben", in dessen Hals ein Thermometer eingesetzt wird (Fig. 186), man halte die Temperatur zwischen 80 und 90°, da das Sulfurylchlorid bei 70° siedet. (Das Thermometer soll nur so tief in den Kolben eingesenkt werden, daß sich die Quecksilberkugel gegenüber der Mündung des langen Rohrs befindet. Auf diese Weise wird die Temperatur am genauesten bestimmt.)

Das erste Chlorid der schwefligen Säure, $SO\langle{Cl \atop OH}$, ist nicht bekannt. Dagegen ist das zweite $SO\langle{Cl \atop Cl}$, $SOCl_2$ (Thionylchlorid) dargestellt. (Das Radikal $SO\langle$ heißt Thionyl.)

Versuch 233. Man mische etwas Sulfurylchlorid in einem Reagenzglas mit der fünffachen Menge Wasser. Es tritt eine hydrolytische Spaltung in Schwefelsäure und Chlorwasserstoff ein:

$$SO_2\langle{Cl \atop Cl} + {HOH \atop HOH} = H_2SO_4 + 2HCl$$

Die entstandene Schwefelsäure, oder richtiger gesagt, das SO_4''-Ion, läßt sich mit Bariumchlorid leicht nachweisen.

Verbindungen der Schwefelsäure mit Stickstoffoxyden. Zwischenprodukte im Bleikammerprozeß

Wie wir in Versuch 204 sahen, entstehen in der Bleikammer bei ungenügender Zufuhr von Wasserdampf feste Zwischenprodukte, die Bleikammerkrystalle. Sie bestehen aus einer Verbindung, die man sich aus Pyroschwefelsäure und Stickstoffsesquioxyd entstanden denken kann. Sie heißt Nitrosylschwefelsäure, hat die Zusammensetzung $NOHSO_4$

$$H_2S_2O_7 + N_2O_3 = 2\,SO_2\langle{OH \atop ONO},$$

und läßt sich demnach auffassen als Schwefelsäure, in der das eine Waserstoff-Ion durch das Radikal NO (Nitrosyl) ersetzt ist.

Versuch 234. Wir stellen die Nitrosylschwefelsäure dar durch Einleiten von Stickstoffsesquioxyd in Pyroschwefelsäure. Das Stickstoffsesquioxyd erhält man durch Reduktion von Salpetersäure mit arseniger Säure, die dabei zu Arsensäure oxydiert wird (vgl. Versuch 94).

In eine mit Tropftrichter und Gasableitungsrohr versehene Kochflasche von 300 ccm Inhalt bringt man 66 g arsenige Säure in erbsen-

großen Stücken (Vorsicht wegen der Giftigkeit!) und übergießt sie mit 10 ccm Salpetersäure von 1,3 spez. Gew. Wenn man gelinde erwärmt, entwickelt sich Stickstoffoxyd und Stickstoffdioxyd, das sich zusammen wie Stickstoffsesquioxyd verhält

$$NO + NO_2 = N_2O_3$$

Die Stickstoffoxyde werden in einen in kaltem Wasser stehenden Erlenmeyerkolben geleitet, der 50 g rauchende Schwefelsäure (von 45 % Gehalt an Schwefeltrioxyd) enthält. Sollte die Entwicklung von Stickoxyden nachlassen, so gibt man aus dem Tropftrichter wieder etwas Salpetersäure zu. Nach und nach erstarrt der Inhalt des Erlenmeyerkolbens zu Krystallen von Nitrosylschwefelsäure. Der Versuch wird unterbrochen, wenn die Gewichtszunahme etwas über 20 g (genau 20,32 g) beträgt. Die Krystalle werden auf einem Tonscherben ausgebreitet und im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

Versuch 235. Wenn man Nitrosylschwefelsäure mit Chlornatrium erhitzt, so wird die das eine Wasserstoff-Ion der Schwefelsäure ersetzende (sich also elektropositiv verhaltende) Nitrosylgruppe NO durch Natrium ersetzt, während sie mit dem Chlor zu N i t r o s y l c h l o r i d zusammentritt

$$SO_2{<}^{OH}_{O-NO} + NaCl = SO_2{<}^{OH}_{O-Na} + NO-Cl$$

Wir lernen also in dem „Nitrosyl" ein Radikal kennen, das, ähnlich wie Ammonium, die Eigenschaften eines Metalls hat. Es läßt sich demnach die Nitrosylschwefelsäure auch als „Nitrosylbisulfat", d. h. als das saure Nitrosylsalz der Schwefelsäure auffassen, und es ist deshalb nur natürlich, daß zwischen dem Nitrosyldisulfat und Chlornatrium die Umsetzung

$$(NO)HSO_4 + NaCl = NaHSO_4 + (NO)Cl$$

Nitrosyldisulfat + Natriumchlorid = Natriumdisulfat + Nitrosylchlorid

stattfindet. —

25 g Nitrosylschwefelsäure werden mit 12 g gut getrocknetem Natriumchlorid gemischt. (Das Kochsalz wird in einem bedeckten Schmelztiegel so lange erhitzt, bis man kein knisterndes Geräusch mehr vernimmt.) Die Mischung wird dann in eine mit Gasableitungsrohr versehene Kochflasche von etwa 100 ccm Inhalt gefüllt und auf (nicht in) dem Wasserbad schwach erwärmt (Fig. 187). Die gelben Dämpfe von Nitrosylchlorid, die bald entstehen, werden auf den Boden eines 25 cm langen und 1½—2 cm weiten dickwandigen Glasrohres geleitet, das in einer Kältemischung steht (Fig. 187). Wenn der Versuch einige Zeit im Gange ist, stellt man die Kochflasche in das Wasserbad und erhöht durch Zufügen von etwas Kochsalz die Siedetemperatur des Wassers (siehe S. 142). Wenn sich kein Nitrosylchlorid

mehr entwickelt, wird die Glasröhre aus dem Verflüssigungsgefäß gezogen und dieses, während es noch in der Kältemischung steht, mit der Gebläseflamme in der bei Versuch 196 beschriebenen Weise zugeschmolzen. Das flüssige Nitrosylchlorid ist eine bei ungefähr — 6° siedende, gelbe Flüssigkeit. Bei Gegenwart von Wasser löst es sogar Gold, und das Königswasser (siehe S. 340) verdankt ihm diese Fähigkeit, da ein Gemisch von Salz- und Salpetersäure freies Nitrosylchlorid enthält. (Wegen der ätzenden Eigenschaften dieses Körpers gehe man mit dem zugeschmolzenen Glasrohr, besonders an warmen Tagen, vorsichtig um. Man bedenke stets, daß es leicht springen kann[1])

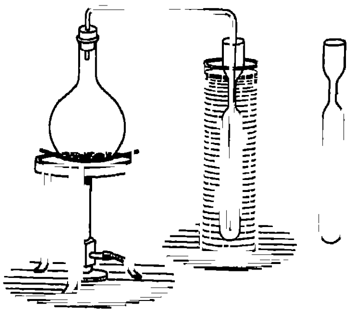


Fig. 187
Darstellung des Nitrosylchlorids

Versuch 236. Durch die Einwirkung von Natriumnitrit auf Natriumbisulfit unter verschiedenen Bedingungen lassen sich die Natriumsalze einiger Säuren erhalten, die aus Schwefelsäuren und Stickstoffoxyden bestehen und zum Teil auch Zwischenprodukte des Bleikammerverfahrens darstellen. — 125 ccm einer Lösung, die im Liter 350 g käufliches Natriumnitrit enthält, werden in einem Becherglas auf einmal mit 300 ccm käuflicher Natriumbisulfitlösung („Bisulfitlauge" von 1,32 spez. Gew.) versetzt. Die Mischung erwärmt sich sehr stark infolge der Bildung des nitrilosulfosauren Natriums, $(NaSO_3)_3N$:

$$NaNO_2 + 3\,NaHSO_3 = (NaSO_3)_3N + NaOH + H_2O$$

Da das Natriumsalz leicht löslich ist, läßt es sich nicht in fester Form erhalten. Wenn man es aber durch Eingießen des Reaktionsgemischs in ein Liter kalt gesättigter Chlorkaliumlösung in das Kaliumsalz überführt, so erhält man sofort eine große Menge Krystalle von nitrilosulfosaurem Kalium $(KSO_3)_3N$. Die weißen Krystalle werden an der Pumpe abgesaugt, mit wenig Alkohol gewaschen und getrocknet.

Versuch 237. Stellt man den vorigen Versuch unter Kühlung an, dann verläuft die Reaktion nicht ganz so weit, sondern bleibt schon eine Stufe vorher stehen: es bildet sich hydroxylamin-disulfosaures Natrium. 100 ccm Nitritlösung werden in einem Becherglas mit 200 g Eis versetzt. Dann gibt man unter Umrühren 100 ccm Bisulfitlauge und schließlich 20 ccm Eisessig zu. Das nach der Gleichung

$$NaNO_2 + 2\,NaHSO_3 = HO \cdot N(SO_3Na)_2 + NaOH$$

entstehende hydroxylamin-disulfosaure Natrium wird durch Eingießen

in 500 ccm kalt gesättigter Kaliumacetatlösung in das Kaliumsalz übergeführt, das in weißen Krystallen ausfällt, diese werden nach Versuch 236 behandelt (vgl. auch Versuch 115).

Versuch 238. Durch Oxydation der Lösung von hydroxylamindisulfosaurem Natrium mit Kaliumpermanganat entsteht das Natriumsalz der sehr interessanten Nitrosodisulfosäure. Man stellt sich zunächst auf die im vorigen Versuch angegebene Weise das hydroxylamindisulfosaure Natrium her. Zu dieser Lösung fügt man 25 ccm Ammoniak (20proz.) und darauf 400 ccm einer Lösung, die im Liter 32 g Kaliumpermanganat enthält. Es fallen große Mengen Mangansuperoxyd aus. Man filtriert von dem braunen Niederschlag ab. Das Filtrat ist dunkelviolett gefärbt. Diese Färbung kommt aber nicht von dem Permanganat her — denn das ist völlig zersetzt — sondern stammt ausschließlich von dem in der Lösung enthaltenen nitroso-disulfosauren Natrium $ON(SO_3Na)_2$. Um das Kaliumsalz abzuscheiden, gießt man die violette Lösung in das doppelte Volumen kaltgesättigter Chlorkaliumlösung. Es fällt sofort nitroso-disulfosaures Kalium, $ON(SO_3K)_2$, in schön orangefarbenen Krystallen aus. Die Krystalle werden abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. In Wasser lösen sie sich wieder mit violetter Farbe, die besonders auf Zusatz eines Tropfens verdünnter Schwefelsäure deutlich hervortritt. Wir haben also hier die interessante Erscheinung, daß eine Verbindung orangefarben krystallisiert und eine violette Lösung liefert.

Selen

Versuch 239. 2—5 g Selen werden in einem 20 cm langen und 2—4 cm weiten Rohr aus schwer schmelzbarem Glas erhitzt, während man einen langsamen Strom gewaschenen und getrockneten Sauerstoff durch das Rohr leitet (Fig. 188).

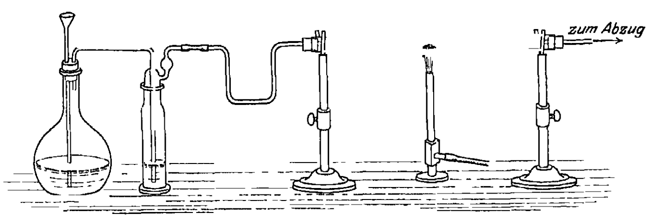


Fig. 188
Darstellung von Selendioxyd

Das Selen verbrennt mit bläulichgrüner Flamme und einem eigentümlichen, an faule Rettiche erinnernden Geruch zu Selendioxyd, das sich in den kälteren Teilen des Rohrs zu weißen Krystallen verdichtet.

Versuch 240. Durch Auflösen von Selendioxyd in Wasser erhält man Krystalle von seleniger Säure, H_2SeO_3. Bequemer stellt man die Verbindung durch Oxydation von Selen mit Salpetersäure dar. Unter dem Abzug erhitzt man Selen mit konzentrierter Salpetersäure bis zur vollständigen Lösung des Metalloids. Man verdampft dann, bis das Volumen auf die Hälfte zurückgegangen ist, füllt mit Wasser auf, verdampft wieder bis zur Hälfte des Volumens und läßt im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure auskrystallisieren. (Man kann auch direkt bis fast zur Trockne verdampfen [Vorsicht! Schutzbrille!, da die Flüssigkeit manchmal plötzlich explosionsartig zu seleniger Säure erstarrt] und die Krystalle dann noch einmal aus heißem Wasser umkrystallisieren.)

$$Se + 2\,HNO_3 = H_2SeO_3 + N_2O_3$$

Versuche mit Tellur anzustellen, ist wegen der Seltenheit dieses Elementes unmöglich.

Versuche zum achten Vortrag.

(S. 93 bis S. 111.)

Phosphor

Vorbemerkung: Phosphor kann sich an der Luft schon bei der kleinsten Temperaturerhöhung (Wärme der Hand!) entzünden. Die Brandwunden, die durch Phosphor hervorgebracht werden, sind sehr gefährlich und heilen schwer. Innerlich genommen wirkt Phosphor als tödliches Gift. Hieraus ergibt sich, daß man mit diesem Stoff nur mit der größten Vorsicht und unter besonderer Beachtung folgender Regeln experimentieren darf. Alle Arbeiten mit Phosphor wie Zerkleinern, Befestigen an Drähten usw. dürfen nur unter Wasser vorgenommen werden. Niemals darf man Phosphor in die Hand nehmen, man fasse ihn nur mit einer Zange an. Bei allen Versuchen, bei denen die Möglichkeit besteht, daß Phosphor in Brand geraten kann (sie sind im folgenden durch * kenntlich gemacht) halte man eine große Schüssel mit Wasser in Bereitschaft und sei stets bedacht, die Hände vor umherspritzenden brennenden Phosphorteilchen zu schützen. Am besten arbeitet man bei diesen Versuchen mit einem Assistenten.

***Versuch 241.** Man faßt ein Stückchen Phosphor mit der Tiegelzange und schreibt mit ihm im Dunkeln auf eine Schiefertafel. Die Schriftzüge leuchten in eigentümlichem blaugrünen Licht.

Versuch 242. Man bringt die Schiefertafel mit der leuchtenden Schrift unter eine tubulierte Glasglocke (Flasche mit abgesprengtem Boden, oder besser tubulierter Rezipient einer Luftpumpe) (Fig. 189.)

In den Tubus klemmt man mit einem Kork einen mit Terpentinöl getränkten Filtrierpapierstreifen das Leuchten hört sofort auf Man nimmt den Streifen weg und lüftet den Stopfen, sobald Luftsauerstoff in die Flasche kommt, beginnt das Leuchten wieder Die Flasche wird jetzt mit Plastilin auf einer Glasplatte aufgedichtet, und durch den Tubus ein Strom reinen, trocknen Sauerstoffgases eingeleitet, bis ein an die Mündung gehaltener glimmender Span die völlige Füllung der Flasche mit dem Gas anzeigt Der Tubus wird nun luftdicht verkorkt, falls der Sauerstoff ganz rein war, hat jetzt jedes Leuchten aufgehört Man vertauscht dann rasch den Kork gegen einen mit einer Glasröhre versehenen und verbindet auf diese Weise die Flasche durch Druckschlauch mit der Wasserstrahlpumpe (Fig 190)

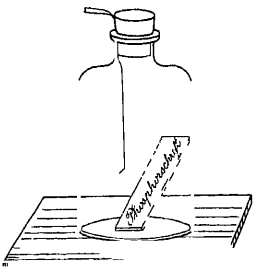


Fig 189
Untersuchung der Leuchterscheinungen des Phosphors

Wenn die Pumpe in Tätigkeit gesetzt, der Druck in der Flasche also vermindert wird, beginnt das Leuchten wieder und wächst schließlich zu beträchtlicher Stärke an — Die Tatsache, daß Phosphor in Sauerstoff von normalem Druck nicht leuchtet, ist auffallend, da man das Leuchten des Phosphors ja als Folge einer langsamen Oxydation betrachtet Sie ist bis jetzt noch nicht erklärt

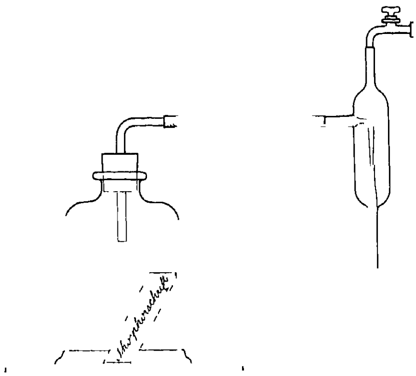


Fig 190
Phosphor leuchtet in Sauerstoff bei vermindertem Druck

Versuch 243 Das Leuchten des Phosphors ermöglicht seinen Nachweis, sobald er in freiem Zustand vorhanden ist Das kann bei kriminalistischen Fällen stets angenommen werden, da zu Phosphorvergiftungen nur Streichholzköpfchen und ebenfalls freien Phosphor enthaltende „Latwerge" (zur Vertilgung von Ratten dienend), in Frage kommen — Ein halbes Brötchen wird klein gebröckt und in einer Kochflasche mit so viel Wasser eingeweicht, daß ein dünnflüssiger Brei entsteht Dazu gibt man dann noch ein bohnengroßes Stückchen Phosphor Um das Vorhandensein von Phosphor nachzuweisen, ver-

schließt man die Flasche mit einfach durchbohrtem Stopfen und Glasrohr von der aus der Abbildung S 95 ersichtlichen Länge und setzt noch einen Kühler an

Nun wird in verdunkeltem Zimmer auf dem Drahtnetz erwärmt und durch den Kühler fließendes Wasser geleitet Bald beginnt das Rohr und die Kühlschlange blaugrün zu leuchten, ja es kann sogar vorkommen, daß brennende Phosphortröpfchen in den unter den Kühler gesetzten Erlenmeyerkolben fallen Hiermit ist also der sichere Nachweis für das Vorhandensein von Phosphor in der untersuchten Substanz erbracht

Versuch 244. Ein sehr interessanter Nachweis freien gelben Phosphors beruht auf der Tatsache, daß bei seiner langsamen Verbrennung die Luft in Ionen gespalten und dadurch für Elektrizität leitend gemacht wird, während sie gewöhnlich ein Isolator ist Die Ionisation der Luft wird dadurch nachgewiesen, daß ein Elektroskop seine Ladung verliert, weil die in ihm enthaltene Elektrizität von der ionisierten Luft zur Erde abgeleitet wird —

In das Reagenzglas A (Fig. 191 a) bringt man ein erbsengroßes Stückchen Phosphor Mit dem Glas steht eine etwa 1 Liter fassende leere Flasche

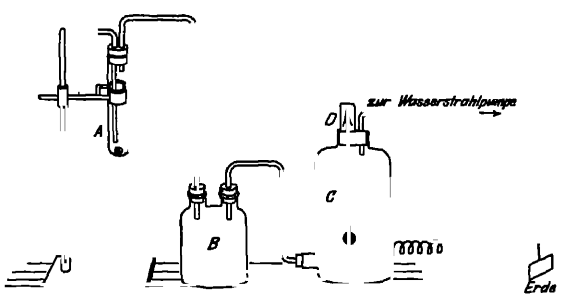


Fig. 191a
Elektrostatischer Nachweis
des Phosphors.

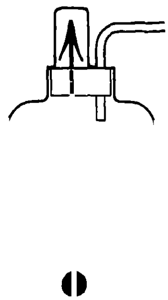


Fig 191b
Elektroskop
(Detailzeichnung
zu Fig 191a)

in Verbindung. Daran schließt sich ein Zylinder aus Blech C, (leicht aus einer kleinen Kakaobüchse herzustellen) Durch eine nahe am Boden angebrachte seitliche Öffnung wird mit einem Kork, der nötigenfalls mit Plastilin gedichtet wird, das von der Flasche B kommende Glasrohr luftdicht eingesetzt In den Deckel der Büchse bohrt man ein Loch zur Aufnahme eines doppelt durchbohrten Gummistopfens (Hier ist unbedingt Gummi zu verwenden!) Durch die eine Bohrung führt ein Stück Messingdraht, der an seinem unteren Ende eine kleine Metallkugel trägt Am oberen Ende befestigt man zwei Streifchen aus

Blattgold (Fig. 191 b.). Die zweite Bohrung nimmt eine zur Verbindung mit der Pumpe dienende Glasröhre auf. Die Metallkugel wird zweckmäßig an dem Draht angelötet; man muß aber streng darauf achten, daß nirgends Spitzen oder Kanten entstehen, da das Elektroskop sonst sofort seine Ladung [1]) verlieren würde. Die Blechbüchse wird durch einen Draht mit der Erde verbunden, was man am einfachsten dadurch erreicht, daß man den Draht an einer der metallenen Gas- oder Wasserleitungsröhren befestigt. Nun versieht man das Elektroskop durch Berühren mit einer schwach geriebenen Siegellackstange mit einer elektrischen [1]) Ladung, so daß die Goldblättchen divergieren, und saugt mit der Wasserstrahlpumpe einen langsamen Luftstrom durch das Reagenzglas A; so lange es noch keinen Phosphor enthält, wird die Ladung des Elektroskops nicht im mindesten beeinflußt. Sobald man aber ein Stückchen Phosphor in den Apparat bringt, leitet die ionisierte Luft die Elektrizität von der Elektroskopkugel auf die Blechbüchse, und von da gelangt sie durch den Draht nach der Erde. Den Verlust der elektrischen Ladung bemerkt man an dem sofortigen Zusammenfallen der Goldblättchen. (Man überdeckt das Elektroskop zum Schutz am besten mit einem passenden Becherglas, das auf einer auf den Gummistopfen gelegten durchbohrten Holzscheibe aufliegt.)

Versuch 245. Ein erbsengroßes Stück Phosphor wird im Reagenzglas mit etwa 5 ccm Schwefelkohlenstoff übergossen. Der Phosphor löst sich auf. Man gieße die Lösung auf einen Streifen Filtrierpapier; nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs bleibt der Phosphor in so feiner Verteilung zurück, daß er sich von selbst entzündet und mit schwach prasselndem Geräusch verbrennt. Infolge der feinen Verteilung ist die Angriffsfläche, die der Phosphor dem Luftsauerstoff bietet, so groß, daß anstatt der normalen langsamen eine rasche Oxydation, d. h. Verbrennung, eintritt.

Versuch 246. Ein haselnußgroßes Stück Phosphor wird in einem Kelchglas mit 50° warmem Wasser übergossen. Der Phosphor schmilzt zu einer gelblichen Flüssigkeit. Man verbindet nun ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr, das bis knapp über den geschmolzenen Phosphor reicht, mit einem Sauerstoffentwicklungsapparat und läßt langsam Sauerstoff einströmen. Jede einzelne Gasblase, die an den Phosphor gelangt, bewirkt eine lebhafte Verbrennung unter Wasser. (Vorsicht! Schutzbrille!)

* **Versuch 247.** Über einen Dreifuß legt man einen 20 cm langen und 2 cm breiten Blechstreifen. (Fig. 192.)

[1]) Vgl. Schnetzler, Elektrotechn. Experimentierbuch. Stuttgart.

Auf das eine Ende des Streifens bringt man ein erbsengroßes Stückchen gewöhnlichen Phosphor, auf das andere eine gleichgroße Menge roten, amorphen Phosphor. Nun erhitzt man durch einen genau unter die Mitte des Streifens gesetzten Bunsenbrenner und wird die Beobachtung machen, daß der rote Phosphor sich erst viel später entzündet als der weiße.

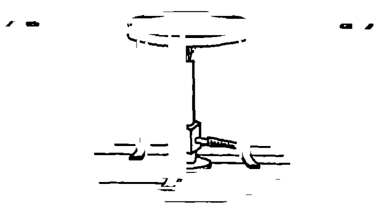


Fig 192
Entzündung von rotem und weißem Phosphor

Versuch 248. Etwas roter Phosphor wird im Reagenzglas mit Schwefelkohlenstoff übergossen. Der Phosphor löst sich nicht — höchstens werden Beimengungen von weißem Phosphor herausgelöst Roter Phosphor leuchtet auch nicht im Dunkeln

Phosphorwasserstoff

Versuch 249. (Vorsicht! Schutzbrille! Der Versuch ist nur bei genauer Befolgung der Anleitung gefahrlos!) Eine mit doppelt durchbohrtem Kork verschlossene Kochflasche (Abb siehe S 99) wird zur Hälfte mit verdünnter Kalilauge gefüllt, worauf man zwei haselnußgroße Stückchen weißen Phosphors zugibt

Das Gasableitungsrohr von der in der Abbildung wiedergegebenen Form ist 5 mm weit und taucht in eine Schüssel mit warmem Wasser, seine Mündung soll sich mindestens 1 cm unter der Wasseroberfläche befinden Durch das andere Rohr steht die Kochflasche mit einem selbsttätigen Kohlendioxydentwicklungsapparat (Kippscher oder der auf S 277 beschriebene Apparat) in Verbindung Hat man einen Kippschen Apparat, so genügt der an ihm vorhandene Glashahn, wenn man dagegen den anderen verwendet, so muß man die Verbindung mit der Gasentwicklungsflasche durch ein Stück Gummischlauch mit Quetschhahn herstellen, um den Kohlendioxydstrom unterbrechen zu können Man setzt nun die Kohlendioxydentwicklung in Gang und verdrängt so die Luft aus dem Apparat Nachdem man sicher ist, daß keine Luft mehr in ihm enthalten ist, sperrt man den Kohlendioxydstrom ab und erwärmt die Kochflasche sehr mäßig auf dem Drahtnetz. Es entwickelt sich nach der Reaktionsgleichung

$$P_4 + 3\,KOH + 3\,H_2O = 3\,KH_2OP_2 + PH_3$$ [1])

Phosphorwasserstoff, der sich an der Luft entzündet und mit glänzender Flamme unter Entwicklung prachtvoller Rauchringe verbrennt Das

[1]) Siehe S 99

Gas riecht sehr unangenehm nach Zwiebeln und faulen Fischen, weshalb man den Versuch zweckmäßig unter dem Abzug anstellt, da im Anfang immer unverbrannte Gasteile entweichen. *Es ist dringend vor zu starkem Erhitzen zu warnen!* Es sollen in der Sekunde höchstens 2 Blasen entweichen. Um den Versuch zu unterbrechen, verfährt man folgendermaßen: zunächst wird die Kohlendioxydentwicklung wieder in Gang gesetzt und der Bunsenbrenner entfernt. Es entweicht noch Phosphorwasserstoff, aber schließlich ist alles durch Kohlendioxyd verdrängt. Man wartet dann, bis der Apparat *vollkommen kalt* geworden ist, und nimmt ihn auseinander. Die Kalilauge wird ausgegossen und der Phosphor unter Beobachtung der bekannten Vorsichtsmaßregeln in das Vorratsgefäß zurückgegeben. Sollte er durch das Schmelzen eine solche Form angenommen haben, daß man ihn nicht mehr aus der Flasche entfernen kann, so muß man sie bis zum Hals mit Wasser füllen und so aufbewahren. Mit Kalilauge darf der Phosphor nicht in Berührung bleiben, da sich auch in der Kälte Phophorwasserstoff entwickelt, und man fortwährend durch den Geruch belästigt werden würde. Solange der Apparat noch in Betrieb ist, darf man unter gar keinen Umständen Luft in die Gasentwicklungsflasche gelangen lassen. Eine heftige Explosion wäre die sichere Folge.

Versuch 250. Der Phosphorwasserstoff, PH_3, verdankt seine Selbstentzündlichkeit geringen Beimengungen flüssigen Phosphorwasserstoffs P_2H_4. — Man stelle nach Versuch 249 Phosphorwasserstoff her, schalte aber zwischen Gasentwicklungsflasche und pneumatischer Wanne eine mit konzentrierter Salzsäure beschickte Waschflasche ein. Der beigemengte flüssige Phosphorwasserstoff wird durch die Salzsäure zersetzt, und der entweichende gasförmige entzündet sich nicht. Man bringe in die Schale, in die das Gasableitungsrohr taucht, Seifenwasser (*die Rohrmündung darf nie an die Luft kommen, wenn der Apparat in Betrieb ist*) und berühre eine Seifenblase, die sich *am Rand* der Schüssel befindet, mit einem in rauchende Salpetersäure getauchten Glasstab. Sofort entzündet sich der Phosphorwasserstoff wieder. — Außer dem gasförmigen und dem flüssigen kennt man auch noch einen festen Phosphorwasserstoff, dessen Zusammensetzung durch die Formel P_2H (oder ein ganzes Vielfaches davon) wiedergegeben wird.

Versuch 251. Die Darstellung des Phosphoniumjodids (siehe S. 100) ist nicht ganz einfach und auch nur bei vorsichtigem Arbeiten gefahrlos. 5 g gewöhnlichen Phosphors werden in Schwefelkohlenstoff gelöst. Man gibt die Flüssigkeit in eine tubulierte Retorte, die in einem Gefäß mit Eiswasser gekühlt wird, und fügt langsam 8½ g pulverisiertes Jod zu (Vorsicht!). Nun wird der Tubus der Retorte mit einem doppelt

durchbohrten Kork verschlossen, der ein Gaseinleitungsrohr und einen Hahntrichter trägt (Fig. 193.)

Dann destilliert man den überschüssigen Schwefelkohlenstoff aus dem Wasserbad ab (Vorsicht wegen der Feuersgefahr!) und setzt, nachdem in der Retorte ein fester Rückstand von Phosphorjodid zurückgeblieben ist, an den kurz abgeschnittenen Retortenhals mit Hilfe eines Korkes ein noch weiteres Glasrohr und an dieses eine doppelt tubulierte Vorlage an. Der zweite Tubus wird mit dem Abzug verbunden. In den Tropftrichter bringt man 3 ccm Wasser und läßt, *nachdem alle Luft aus dem Apparat durch getrocknetes Kohlendioxyd verdrängt ist*, das Wasser langsam zu dem Phosphor-

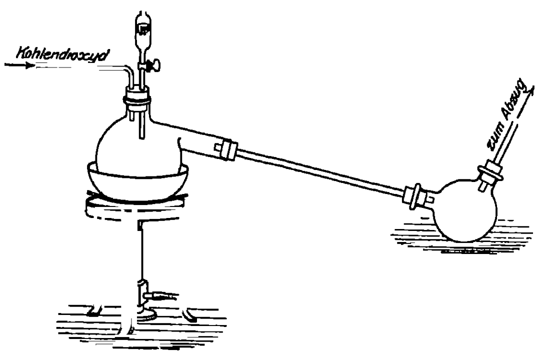


Fig. 193.
Darstellung des Phosphoniumjodids.

jodid tropfen, während man fortgesetzt einen langsamen Kohlendioxydstrom einleitet. Unter heftiger Reaktion, die von starker Wärmeentwicklung begleitet wird, bildet sich Phosphoniumjodid (neben Jodwasserstoff) und verdichtet sich in dem Glasrohr. Nach Beendigung der Reaktion erhitzt man die Retorte langsam, bis alles Phosphoniumjodid übersublimiert ist. Nach dem Erkalten wird die Glasröhre zerschlagen, und man bewahrt die weißen Krystalle von Phosphoniumjodid gut verschlossen und vor Feuchtigkeit geschützt auf.

Versuch 252. Ein kleines Kryställchen Phosphoniumjodid wird in einem Kelchglas mit Wasser übergossen. Es entwickelt sich reiner, nicht selbstentzündlicher Phosphorwasserstoff, PH_3, und Jodwasserstoff. (Der entstandene Jodwasserstoff läßt sich mit etwas Stärkelösung auf Zusatz eines Tropfens rauchender Salpetersäure leicht nachweisen.)

$$PH_4J = PH_3 + HJ$$

Dieser Versuch zeigt, daß die Phosphoniumsalze viel leichter zersetzlich sind als die entsprechenden Ammoniumsalze, da diese erst beim

Behandeln mit Laugen Ammoniak abspalten, während sie von Wasser nicht zersetzt werden. Die für Ammoniumsalze gültige Reaktionsgleichung

$$NH_4J + KOH = NH_4OH + KJ \quad \text{(vgl. Versuch 82)}$$

läßt sich natürlich auch auf Phosphoniumsalze anwenden. Nur zerfällt das Phosphoniumhydroxyd sofort in Phosphorwasserstoff und Wasser:

$$\text{I.}\quad PH_4J + KOH = PH_4OH + KJ$$
$$\text{II.}\quad PH_4OH = PH_3 + H_2O$$

In einer Gleichung:

$$PH_4J + KOH = PH_3 + KJ + H_2O$$

Oxyde und Säuren des Phosphors

Es sind folgende Oxyde des Phosphors sowie der von ihnen abgeleiteten Säuren bekannt:

—	H_3PO_2, unterphosphorige Säure (Salze: Hypophosphite)
P_2O_3 (oder P_4O_6) Phosphortrioxyd (od. Phosphorsesquioxyd), Phosphorigsäureanhydrid	H_3PO_3, phosphorige Säure ($P_2O_3 + 3\,H_2O = 2\,H_3PO_3$) (Salze: Phosphite)
P_2O_4, Phosphortetroxyd	$H_4P_2O_6$, Unterphosphorsäure (Salze: Hypophosphate)
P_2O_5, Phosphorpentoxyd, Phosphorsäureanhydrid	$P_2O_5 + 3\,H_2O = 2\,H_3PO_4$ Ortho- ⎫ phosphorsäure $P_2O_5 + 2\,H_2O = H_4P_2O_7$ Pyro- ⎬ $P_2O_5 + H_2O = 2\,HPO_3$ Meta- ⎭

Außer diesen Oxyden findet man manchmal noch ein **Phosphorsuboxyd**, P_4O, erwähnt, über das aber nichts Sicheres bekannt ist. Ein Salz der unterphosphorigen Säure, nämlich das saure Kaliumhypophosphit KH_2PO_2, lernten wir bereits in Versuch 249 kennen.

Versuch 253. Phosphorige Säure wird durch hydrolytische Zersetzung des Phosphortrichlorids erhalten:

$$P\begin{array}{l} /Cl \\ -Cl \\ \backslash Cl \end{array} + \begin{array}{l} H\,OH \\ H\,OH \\ H\,OH \end{array} = H_3PO_3 + 3\,HCl$$

$$PCl_3 + 3\,H_2O$$

Ein in einem Gefäß mit Eiswasser stehendes Becherglas enthält 100 ccm Wasser. Unter fortgesetztem Umrühren läßt man aus einem Tropftrichter langsam und vorsichtig 15 ccm Phosphortrichlorid zutropfen. Wegen des dabei entstehenden Chlorwasserstoffs muß man unter dem Abzug arbeiten. Nachdem alles Phosphortrichlorid verbraucht

ist, dampft man in einer Abdampfschale auf $\frac{1}{4}$ des ursprünglichen Volumens ein, füllt wieder mit Wasser auf, dampft wieder ein und wiederholt diese Operation noch zweimal Dann kann man annehmen, daß die phosphorige Säure frei von Chlorwasserstoff ist Sie wird nun bis zur Syrupkonsistenz eingedampft, worauf man im Exsikkator über Phosphorpentoxyd in einer möglichst flachen, großen Schale auskrystallisieren laßt Die phosphorige Saure ist nicht leicht zum Krystallisieren zu bringen; unter Umstanden muß man wochenlang Geduld haben und alle 3 Tage das Phosphorpentoxyd im Exsikkator durch frisches ersetzen Beim Eindampfen der Saure auf Sirupkonsistenz entstehen von einem gewissen Konzentrationsgrad ab kleine Phosphorflammen in der Abdampfschale (Vorsicht!) Man spritzt dann sofort aus einer Spritzflasche Wasser zu und dampft gerade so weit ein, daß die Flammen noch nicht auftreten Dies ist der richtige Zeitpunkt, die Saure zum Krystallisieren hinzustellen Die weißen, zerfließlichen Krystalle werden entweder in einem zugeschmolzenen Glasrohr aufbewahrt, oder man löst sie in Wasser auf

Versuch 254. Man löse etwas phosphorige Saure in wenig warmem Wasser und setze einen Tropfen Silbernitrat zu Es entsteht ein schwarzer Niederschlag, der aus metallischem Silber besteht

$$\text{I} \quad H_3PO_3 + 2\,AgNO_3 = Ag_2HPO_3 + 2\,HNO_3$$

$$\text{II} \quad Ag_2HPO_3 + H_2O = 2\,Ag + H_3PO_4$$

In einer Gleichung

$$H_3PO_3 + 2\,AgNO_3 + H_2O = 2\,Ag + H_3PO_4 + 2\,HNO_3$$

Das Anhydrid der phosphorigen Saure entsteht, wenn Phosphor bei ungenügendem Luftzutritt verbrennt, als weiße Masse

Das Phosphortetroxyd, P_2O_4, bildet sich beim Erhitzen des Phosphorigsaureanhydrids P_2O_3 an der Luft Mit Wasser bildet es gleichzeitig phosphorige und Phosphorsaure, ist also ein „gemischtes Anhydrid"

$$P_2O_4 + 3\,H_2O = H_3PO_3 + H_3PO_4$$

Unterphosphorsaure, $H_4P_2O_6$, entsteht bei der Einwirkung von feuchter Luft auf Phosphor neben anderen Sauren des Phosphors

Phosphorpentoxyd, P_2O_5, ist das normale Verbrennungsprodukt des Phosphors

***Versuch 255.** Zur Darstellung von Phosphorpentoxyd setzt man auf eine mattgeschliffene Glasplatte ein auf einem kleinen Backstein ruhendes Porzellanschalchen und uberdeckt das Ganze mit einer tubulierten Glasglocke (Fig 194)

Durch den — nicht verschlossenen — Tubus fuhrt eine Glasrohre, die mit einem Sauerstoffentwicklungsapparat verbunden ist Die Rohre

soll bis knapp über den Rand des Schälchens reichen. In die Schale bringt man ein höchstens haselnußgroßes Stück Phosphor, der, während man ihn in der Zange hielt, schnell und ohne zu reiben mit Filtrierpapier abgetrocknet wurde (Größte Vorsicht!). Dann füllt man die Glocke mit gewaschenem und getrocknetem Sauerstoff und entzündet den Phosphor durch Berühren mit einem heißen Draht (Vorsicht vor umherspritzenden Phosphorteilchen!). Der Sauerstoffstrom muß so reguliert werden, daß der Phosphor nur mit mäßiger Heftigkeit verbrennt. Nach Beendigung des Versuchs findet man, wenn sich der Rauch etwas gesetzt hat, die Glasplatte mit einer Schicht weißen Phosphorpentoxyds bedeckt, das wegen seiner Zerfließlichkeit schnell in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden muß. (Zur Vermeidung von Verlusten an Pentoxyd kann man den Tubus der Glocke mit einer durchlochten Asbestpappescheibe verschließen.)

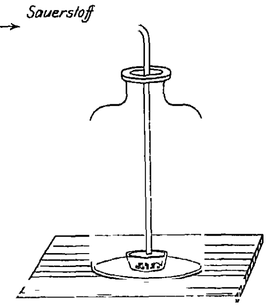


Fig. 194
Darstellung von Phosphorpentoxyd

Ortho-, Meta- und Pyrophosphorsäure

Orthophosphorsäure, H_3PO_4, kann außer durch Auflösen ihres Anhydrids P_2O_5 in Wasser auch durch Oxydation elementaren Phosphors mit Salpetersäure erhalten werden.

Versuch 256. Ein erbsengroßes Stück Phosphor wird in einem Reagenzglas mit mäßig starker Salpetersäure gelinde erwärmt. Es entstehen braune Stickoxyde, und der Phosphor wird allmählich zu Phosphorsäure gelöst.

$$3\,P + 5\,HNO_3 + 2\,H_2O = 3\,H_3PO_4 + 5\,NO$$

Man dampft die Flüssigkeit in einer Porzellanschale einigemale bis zur Sirupkonsistenz ab, um sie von Salpetersäure zu befreien. Der Rückstand ist reine Phosphorsäure und kann wieder mit Wasser verdünnt werden.

Versuch 257. Etwas verdünnte Orthophosphorsäure wird mit Silbernitrat versetzt. Es fällt ein gelber Niederschlag von Silberorthophosphat, Ag_3PO_4, aus, der in Salpetersäure und Ammoniak löslich ist.

$$H_3PO_4 + 3\,AgNO_3 = Ag_3PO_4 + 3\,HNO_3$$

Versuch 258. Man löst etwas Ammoniummolybdat, $(NH_4)_2MoO_4$, in verdünnter Salpetersäure und erwärmt die Flüssigkeit auf ungefähr

40° Dann gibt man einen Tropfen verdünnter Orthophosphorsäure zu. Die Lösung färbt sich sofort intensiv gelb, und je nach der Konzentration der angewandten Phosphorsäure scheidet sich gleich oder erst nach einiger Zeit ein gelber Niederschlag von der Zusammensetzung $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$ ab. Dies ist eine sehr empfindliche Reaktion auf das Orthophosphorsäure-Ion PO_4''', vorausgesetzt, daß sie richtig angestellt wird. Es ist vor allem erforderlich, daß die Molybdatlösung die angegebene Temperatur hat und genügend freie Salpetersäure enthält. Außerdem muß stets die auf Phosphorsäure zu prüfende Lösung tropfenweise zu der Molybdatlösung gegossen werden, nicht umgekehrt!

Versuch 259. In der Praxis ist die Phosphorsäure häufig sehr unbeliebt, nämlich dann, wenn man irgendeine Substanz auf das Vorhandensein von Erdalkalimetallen (also Calcium, Barium und Strontium) zu untersuchen hat. Ist nun auch noch Phosphorsäure mit anwesend, dann bildet sie mit den Erdalkalien unlösliche Phosphate, und diese entziehen sich so dem exakten chemischen Nachweis. Es handelt sich also darum, die Phosphorsäure vor der eigentlichen Untersuchung zu entfernen. Dies geschieht mit Hilfe metallischen Zinns. — Etwas verdünnte Phosphorsäure (15 Tropfen konzentr. Säure auf 30 ccm Wasser) wird mit etwa 10 ccm konzentrierter Salpetersäure versetzt und — unter dem Abzug — zum Sieden erhitzt. In die siedende Lösung wirft man nach und nach unter fortwährendem Umrühren ungefähr 3 g Zinn (am bequemsten in Form von Stanniolpapier). Das Metall verwandelt sich in eine weiße Masse. Man erhitzt eine Viertelstunde lang, erneuert die verdampfte Salpetersäure und gibt noch 1 g Zinn nach. Man muß beständig umrühren, um heftiges Stoßen der Flüssigkeit zu vermeiden. (Vorsicht! Schutzbrille!) Schließlich dampft man fast bis zur Trockne, nimmt den Rückstand mit verdünnter Salpetersäure auf und filtriert. Wenn man das Filtrat nach Versuch 258 untersucht, wird man finden, daß es völlig frei von Phosphorsäure ist. (Sollte sich noch etwas Gelbfärbung zeigen, so müßte man nochmals mit Salpetersäure und Zinn kochen.)

Durch die Salpetersäure wurde zunächst das Zinn zu unlöslicher Metazinnsäure oxydiert (siehe S. 217):

$$3\,Sn + 4\,HNO_3 + H_2O = 3\,H_2SnO_3 + 4\,NO$$

Die Metazinnsäure bildete dann mit der Phosphorsäure ein unlösliches Zinnphosphat, das auf dem Filter zurückbleibt, während das Filtrat frei von Phosphorsäure ist:

$$3\,H_2SnO_3 + 4\,H_3PO_4 = Sn_3(PO_4)_4 + 9\,H_2O$$

Das Verfahren gelingt nur dann sicher, wenn nicht neben der Phosphorsäure noch Salzsäure vorhanden ist. Sonst würde nämlich das Zinn,

anstatt zu unlöslicher Metazinnsäure oxydiert zu werden, als Chlorid in Lösung gehen. Man hatte also nicht nur nicht die Phosphorsäure entfernt, sondern auch noch Zinn in die zu untersuchende Substanz hineingebracht.

Versuch 260. 10 ccm Orthophosphorsäure werden in einer Porzellanschale zur Trockne verdampft und so lange auf schwache Rotglut erhitzt, bis der Rückstand ein glasartiges Aussehen angenommen hat und kein Wasser mehr abgegeben wird; man erkennt das daran, daß ein über die Schale gehaltener kalter Porzellanscherben sich nicht mehr beschlägt. Der Rückstand besteht aus Metaphosphorsäure, die aus der Orthophosphorsäure durch Wasserabgabe entstanden ist:

$$H_3PO_4 = HPO_3 + H_2O$$

Metaphosphorsäure in dieser Form ist das „Acidum phosphoricum glaciale" (glasige Phosphorsäure, Phosphorglas) des Handels.

Versuch 261. Etwas Metaphosphorsäure wird in Wasser gelöst und ein paar Tropfen zu einer filtrierten Lösung von Hühnereiweiß [1]) in Wasser gegeben. Es entsteht ein voluminöser Niederschlag. (Unterschied von Ortho- und Pyrophosphorsäure.)

Versuch 262. Man versetze verdünnte Metaphosphorsäure mit Silbernitrat. Es entsteht ein weißer Niederschlag von Silbermetaphosphat (Unterschied von Orthophosphorsäure). Der Niederschlag ist löslich in Salpetersäure und Ammoniak.)

$$HPO_3 + AgNO_3 = AgPO_3 + HNO_3 \text{ --}$$

Pyrophosphorsäure kann durch Erhitzen von Orthophosphorsäure auf 213⁰ dargestellt werden. Sie liefert mit Silbernitrat einen weißen, in Salpetersäure und Ammoniak löslichen Niederschlag.

Versuch 263. In einer Abdampfschale werden 20 g pulverisierte Knochenasche mit 15 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen, unter Umrühren fügt man langsam noch 30 ccm Wasser zu und läßt einige Tage stehen, während man ab und zu umrührt. Dann wird noch Wasser zugegeben (100 ccm) und zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten filtriert man. Das Filtrat reagiert stark sauer, trotzdem es nur wenig Schwefelsäure enthält, wie eine Probe mit Bariumchlorid zeigt. Beim Neutralisieren mit Ammoniak fällt ein weißer Niederschlag eines Calciumphosphats aus. Der Niederschlag wird abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet.

---

[1]) Eiweiß muß an der Saugpumpe filtriert werden, da es durch gewöhnliche Filter nicht durchgeht.

Die Knochenasche enthalt große Mengen von tertiarem Calciumphosphat, $Ca_3(PO_4)_2$, das sich mit Schwefelsaure zu Calciumsulfat und primarem Calciumphosphat, $Ca(H_2PO_4)_2$, umsetzt

$$\left.\begin{array}{l}Ca\\Ca\\Ca\end{array}\right\rangle\begin{array}{l}PO_4'''\\PO_4'''\end{array} + 2H_2SO_4 = Ca\left\langle\begin{array}{l}H_2PO_4'\\H_2PO_4'\end{array}\right. + 2CaSO_4$$

Tertiäres Calciumphosphat — Primäres Calciumphosphat

Das tertiare Phosphat ist unlöslich, wahrend das primare löslich ist Die **fabrikmaßige Gewinnung des Phosphors** erfolgt auf die Weise, daß man zunachst durch Behandeln von Knochenasche mit Schwefelsaure eine Lösung des primaren Calciumphosphats herstellt Die Flüssigkeit wird bis zur Syrupkonsistenz eingedampft und mit einer Quarzsand-Holzkohlemischung stark erhitzt Dabei geht das primare Calciumphosphat zunachst in Metaphosphat, $Ca(PO_3)_2$, über

$$\dot{Ca}\left\langle\begin{array}{l}H_2PO_4'\\H_2PO_4'\end{array}\right. = Ca\left\langle\begin{array}{l}PO_3'\\PO_3'\end{array}\right. + 2H_2O,$$

und dieses wird durch die Kohle zu elementarem Phosphor reduziert wahrend der Quarzsand (Siliciumdioxyd) das Calcium bindet

$$2\,Ca(PO_3)_2 + 10\,C + 2\,SiO_2 = P_4 + 10\,CO + 2\,\underset{\text{Calciumsilikat}}{CaSiO_3}$$

Chloride des Phosphors

Die Darstellung des Phosphortrichlorids geschieht durch Erhitzen von Phosphor im Chlorstrom in dem bei Versuch 230 benutzten Apparat Dieser Versuch ist aber sehr wenig empfehlenswert, weil fast regelmaßig die Retorte infolge der großen Verbrennungswarme des Phosphors springt. Dagegen gelingt die Darstellung von Phosphorpentachlorid durch Einwirkung von Chlor auf Phosphortrichlorid sehr gut

Versuch 264. Da das Pentachlorid fest ist, kann man nicht einfach Chlor in Trichlorid einleiten, denn das Gaszuleitungsrohr wurde bald verstopft werden — Ein etwa 30 cm hoher und 6 cm weiter Glaszylinder wird mit einem dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen Durch die eine Bohrung fuhrt ein gebogenes Rohr, an dem ein in der Mitte durchlochtes Uhrglas mit einem untergelegten Wulst aus Platindraht oder Glasfaden (erhalten durch Ausziehen einer Glasröhre) befestigt ist Durch die mittlere Bohrung geht ein gewohnliches Trichterrohr, dessen Trichter durch eine durchbohrte Pappdeckelscheibe (nötigenfalls mit Plastilin zu dichten) geschlossen ist Die Bohrung der Scheibe tragt einen mit 25 g Phosphortrichlorid gefullten

Tropftrichter (Fig 195) In den vollkommen trocknen Apparat wird gewaschenes und getrocknetes Chlor eingeleitet, wenn das Gas aus dem dritten Röhrchen zu entweichen beginnt (Abzug!) läßt man langsam Phosphortrichlorid zutropfen Die Tropfen fallen auf das Uhrglas, breiten sich dort aus und erstarren sofort zu gelblichweißem Pentachlorid

$$PCl_3 + Cl_2 = PCl_5$$

Wenn alles Trichlorid verbraucht ist, wird noch einige Minuten Chlor eingeleitet dann verschließt man alle Öffnungen und läßt eine halbe Stunde stehen Schließlich nimmt man den Apparat unter dem Abzug auseinander und bewahrt das Pentachlorid sofort in einer gut schließenden Flasche mit eingeschliffenem und eingefettetem Glasstopfen auf

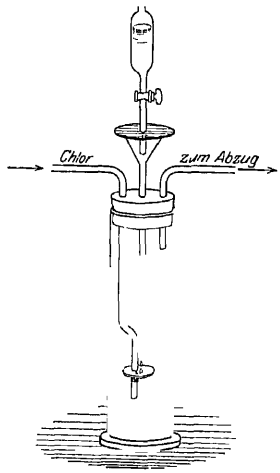


Fig 195
Darstellung von Phosphorpentachlorid

Arsen

Arsen und seine löslichen Verbindungen sind äußerst heftige Gifte Am gefährlichsten ist der Arsenwasserstoff, vor dessen Darstellung ausdrücklich gewarnt sei

Versuch 265. Man werfe einen kleinen Splitter Arsen auf ein Stück glühende Holzkohle Das Arsen verbrennt unter Entwicklung eines knoblauchartigen Geruchs zu Arsentrioxyd (Arsenigsäureanhydrid), das sich als weißer Anflug an den kälteren Stellen der Kohle absetzt

Versuch 266 Eine sehr geringe Menge Arsentrioxyd wird in einem Reagenzgläschen oder einem Glühröhrchen erhitzt Das Trioxyd sublimiert und verdichtet sich im oberen Teil des Rohres in Form kleiner weißer Kriställchen

Versuch 267 $^1/_{10}$ g Arsentrioxyd wird mit der gleichen Menge essigsauren Natriums gut gemischt und im Glühröhrchen erhitzt Man wird einen sehr widerwärtigen Geruch wahrnehmen, der auf das Entstehen organischer Arsenverbindungen zurückzuführen ist, sie heißen wegen ihres schlechten Geruches Kakodylverbindungen[1]) Dies ist eine ziemlich empfindliche Probe auf Arsen

Versuch 268 Einige Gramm Arsentrioxyd werden in einem Reagenzglas aus schwer schmelzbarem Glas $^1/_4$ Stunde lang unter dem

[1]) κακός (kakos), schlecht, ὀδέω (odeo), ich rieche

Abzug (Vorsicht vor dem Einatmen der Trioxyddämpfe!) erhitzt. Nach dem Erkalten findet man eine glasartige Masse vor, die eine amorphe Modifikation des Arsentrioxyds ist. An der Luft geht sie langsam unter Verlust ihrer Durchsichtigkeit in den krystallinischen Zustand über.

Versuch 269. 10 g amorphes Arsentrioxyd werden durch Erhitzen mit einem Gemisch aus 60 g rauchender Salzsäure und 20 g Wasser gelöst. Wenn man diese Lösung im Dunkeln langsam erkalten läßt, dann beobachtet man ein von lebhafter Lichtentwicklung begleitetes Auskrystallisieren von Arsentrioxyd.

Versuch 270. In ein kleines, spitz ausgezogenes und zugeschmolzenes Glasröhrchen bringt man einige Körnchen Arsentrioxyd und davor einen Holzkohlensplitter. (Abb. siehe S. 102.)

Man erhitzt zunächst das Trioxyd, bis es verdampft, und dann die Kohle. An dem kälteren Teil des Rohrs scheidet sich ein schwarzer Beschlag von elementarem Arsen ab.

$$As_2O_3 + 3\,C = 2\,As + 3\,CO$$

Verfahren zum Nachweis von Arsenverbindungen

Versuch 271. Man verbindet eine Kochflasche von 50—100 ccm Inhalt mit einem in der Mitte etwas verengten und dann zu einer Spitze ausgezogenen und nach oben umgebogenen Glasrohr aus schwer schmelzbarem Glas. (Abb. siehe S. 104.)

In der Kochflasche wird aus chemisch reinem Zink und chemisch reiner verdünnter Schwefelsäure Wasserstoff entwickelt, den man, nachdem alle Luft aus dem Apparat vertrieben ist, anzündet. Man gibt nun durch das Trichterrohr eine Spur einer Arsenverbindung zu, z. B. einige Körnchen Arsentrioxyd oder etwas in verdünnter Schwefelsäure aufgeschwemmtes Schweinfurter Grün. Sofort färbt sich die Wasserstoffflamme bläulich, und wenn man sie wider einen Porzellanscherben brennen läßt, scheiden sich an ihm glänzende braunschwarze Flecken von Arsen ab. Nun erhitze man noch die Glasröhre vor der Verengerung auf dunkle Rotglut. Man erhält dann hinter der erwärmten Stelle einen je nach der Menge des vorhandenen Arsens stärkeren oder schwächeren Arsenspiegel. Dieser Arsennachweis ist höchst empfindlich. Bei geeigneter Versuchsanordnung läßt sich noch $^1/_{1000}$ mg Arsen nachweisen. — Das Auseinandernehmen des Apparates geschehe unter dem Abzug, und man hüte sich **sehr**, den Arsenwasserstoff — auch in dieser sehr verdünnten Form — einzuatmen. — Da häufig die zu dem Versuch verwandten Materialien nicht vollkommen arsenfrei sind, muß man sich erst durch einen „blinden Versuch“ davon überzeugen, daß nicht etwa die gewöhnliche Wasserstoffflamme schon

senflecken gibt. Sollte im Anfang die Wasserstoffentwicklung zu lang-
m vor sich gehen — was bei großer Reinheit der Materialien stets
r Fall ist —, so läßt sich dem Übel durch Zusatz eines Tropfens
atinchlorid oder verdünnter Kupfersulfatlösung sofort abhelfen.

Versuch 272. Ein interessanter Nachweis des Arsens gründet sich
f eine eigentümliche Verbindung, die der Arsenwasserstoff mit Silber-
rat bildet. $\frac{1}{2}$ g Silbernitrat wird in 1 ccm destillierten Wassers
löst und ein Stück Filtrierpapier mit der Lösung getränkt. In einem
agenzglas entwickelt man wie im vorigen Versuch Wasserstoff,
bt die auf Arsen zu prüfende Lösung zu, schiebt einen lose schließen-
n Pfropfen aus Glaswolle ein und bedeckt das Glas mit dem mit
bernitrat getränkten Filtrierpapier. Falls Arsen anwesend ist, ent-
ht auf dem Papier ein gelber Fleck, der mit der Zeit schwarz wird.
utzeitsche Arsenprobe.)

$$6\,AgNO_3 + AsH_3 = \underbrace{(AsAg_3 + 3\,AgNO_3)}_{\text{gelb}} + 3\,HNO_3$$

$$(AsAg_3 + 3\,AgNO_3) + 3\,H_2O = H_3AsO_3 + \underbrace{6\,Ag}_{\text{schwarz}} + 3\,HNO_3$$

Versuch 273. In einem Reagenzglas werden einige blanke Kupfer-
ne mit konzentrierter Salzsäure übergossen und mit der auf Arsen
prüfenden Lösung kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Das Kupfer bedeckt
h mit einem grauen Überzug von elementarem Arsen. (Man kann
nn die Späne abwaschen, kurze Zeit mit konzentrierter Salpeter-
re kochen und einige Tropfen dieser Lösung nach dem Marshschen
rfahren untersuchen.) (Reinschsche Arsenprobe.)

$$3\,Cu + 6\,HCl + 2\,H_3AsO_3 = 2\,As + 3\,CuCl_2 + 6\,H_2O$$

Säuren des Arsens und deren Salze

$_2O_3$ Arsentrioxyd	$As_2O_3 + 3H_2O = 2H_3AsO_3$, Orthoarsenige Säure
rsenigsäureanhydrid	$As_2O_3 + H_2O = 2HAsO_2$, Metaarsenige Säure
$_2O_5$ Arsenpentoxyd	$As_2O_5 + 3H_2O = 2H_3AsO_4$, Orthoarsensäure
rsensäureanhydrid	$As_2O_5 + 2H_2O = H_4As_2O_7$, Pyroarsensäure
	$As_2O_5 + H_2O = 2HAsO_3$, Metaarsensäure

Orthoarsenige Säure ist nur in wässeriger Lösung sowie in einigen
lzen (gelbes Silberorthoarsenit Ag_3AsO_3) bekannt. Sie nimmt sehr
ht Sauerstoff auf und geht dadurch in Orthoarsensäure über; infolge
ssen wirkt sie auf viele sauerstoffhaltige Körper reduzierend.

Versuch 274. Man löse etwas Arsentrioxyd in Wasser und gebe
viel saures Natriumcarbonat (doppeltkohlensaures Natron) zu,
ß die Flüssigkeit alkalisch reagiert (vgl. S. 158). Setzt man nun einen
opfen Jodtinktur zu, so wird er sofort entfärbt. Im wesentlichen beruht
se Reaktion, die man auch in der Maßanalyse anwendet, darauf,

daß die in der Lösung vorhandene arsenige Saure dem Wasser den Sauerstoff entzieht und dadurch zu Arsensaure wird, wahrend der Wasserstoff des Wassers in statu nascendi mit dem Jod zu farblosem Jodwasserstoff zusammentritt

$$H_3AsO_3 + J_2 + H_2O \rightleftarrows H_3AsO_4 + 2\,HJ$$

Da die Reaktion umkehrbar ist, muß man, damit sie nur im Sinn des oberen Pfeiles verlauft, einen Überschuß an Jodwasserstoff vermeiden Man macht deshalb die Lösung mit Natriumdicarbonat alkalisch (Natronlauge wurde die Jodtinktur entfarben), so daß der Jodwasserstoff sich mit dem Dicarbonat zu unschadlichem Jodnatrium und Kohlendioxyd umsetzt·

$$2\,HJ + 2\,NaHCO_3 = 2\,NaJ + 2\,H_2O + 2\,CO_2$$

Salze der metaarsenigen Saure entstehen bei dem Zusammenschmelzen von Arsenigsaureanhydrid mit Alkalien Das bekannte „Scheelesche Grun“, das fruher als Farbstoff viel gebraucht wurde, dessen Anwendung aber jetzt wegen seiner Giftigkeit verboten ist, ist Kupfermetaarsenit, $\overset{II}{Cu}(AsO_2)_2$ „Schweinfurter Grun“ ist eine Doppelverbindung von essigsaurem und arsensaurem Kupfer und ebenfalls sehr giftig —

Das Arsensaureanhydrid wird durch Erhitzen von Arsensaure dargestellt Orthoarsensaure lernten wir bereits im Versuch 234 kennen Sie laßt sich aus dem bei diesem Versuch in der Kochflasche verbleibenden Ruckstand leicht in zerfließlichen, weißen Krystallen erhalten, die beim Erhitzen Wasser abgeben und sich dadurch zuerst in Pyro-, dann in Metaarsensaure verwandeln In wasseriger Lösung gehen die beiden letztgenannten Sauren sofort wieder in Orthoarsensaure uber

Versuch 275. Man falle die Lösung eines Orthoarseniats mit Silbernitrat Es entsteht ein charakteristischer, rotbrauner Niederschlag von Silberorthoarseniat, Ag_3AsO_4 (Unterschied von arseniger Saure)

Im ubrigen verhalt sich die Arsensaure wie die Phosphorsaure Mit Ammoniummolybdat gibt sie einen gelben Niederschlag, in dem der Phosphor durch Arsen ersetzt ist Mit einer Auflosung von Magnesiumhydroxyd in Ammoniumchlorid („Magnesiamixtur“) gibt sie einen dem Ammoniummagnesiumphosphat (siehe S 98) entsprechenden weißen, krystallinischen Niederschlag von Ammoniummagnesiumarseniat, $MgNH_4AsO_4$, der beim Gluhen unter Abgabe von Ammoniak und Wasser in das sehr bestandige Magnesiumpyroarseniat ubergeht·

$$2\,MgNH_4AsO_4 = Mg_2As_2O_7 + 2\,NH_3 + H_2O$$

Die Übereinstimmung zwischen der Phosphor- und der Arsensaure erstreckt sich sogar bis auf die Krystallform ihrer Salze Man findet

iese Erscheinung bei analogen Verbindungen häufig So krystallisiert B das Chlorid, Bromid und Jodid des Kaliums und Natriums in Vürfeln die Sulfate des Zinks und Magnesiums, Nickels und Kobalts ilden Krystalle von der gleichen Gestalt, man nennt solche Krystalle isomorph "[1]) Im allgemeinen gilt der Satz „Die Krystalle chemisch naloger Verbindungen sind isomorph," oder anders ausgedrückt In chemischen Verbindungen können einzelne Atome oder Atomruppen (z B in Phosphaten der Phosphor durch Arsen) durch ähnliche setzt werden, ohne daß eine Änderung der Krystallform eintritt" Die Ersetzung der Atome oder Atomgruppen durch verwandte andere ndet natürlich stets im Verhältnis der betreffenden Äquivalentler Molekulargegewichte statt) Dies ist das „Mitscherlichsche esetz", mit dessen Anwendung man aber etwas vorsichtig sein muß, a es durchaus nicht uneingeschränkt gültig ist Vor allem konnte an mit der Umkehrung des Satzes Überraschungen erleben, denn es bt eine ganze Anzahl isomorpher Verbindungen, die nicht im indesten miteinander verwandt sind

Versuch 276. Da die arsenige Säure leicht Sauerstoff aufnimmt id dadurch zu Arsensäure wird sollte man meinen, daß nun der Arsensäure dieses vierte Sauerstoffatom sehr fest gehalten urde Genau das Gegenteil ist der Fall Man versetze in einem eagenzglas eine Lösung von Arsensäure oder ein Arseniat mit überhüssiger schwefliger Säure und erhitze so lange zum Sieden, bis der echende Geruch des Schwefeldioxyds verschwunden ist Dann fällt an mit Silbernitrat, und der entstehende gelbe Niederschlag zeigt i, daß die Arsensäure zu arseniger Säure reduziert worden ist

$$H_3AsO_4 + H_2SO_3 = H_3AsO_3 + H_2SO_4$$

Verbindungen des Arsens mit Schwefel

Versuch 277. Eine Lösung von Arsentrioxyd wird mit einigen opfen verdünnter Salzsäure versetzt und erwärmt Dann leitet man if die in Versuch 165 beschriebene Weise Schwefelwasserstoff ein Es llt ein gelber Niederschlag von Arsentrisulfid, As_2S_3, aus, dem meist och etwas Schwefel beigemengt ist

Versuch 278. Etwas Arsentrisulfid wird in einer Abdampfschale it Ammoniumsulfid (gelbem Schwefelammonium, siehe S 358) übergossen und gelinde erwärmt Es löst sich auf, indem eine Verbindung on der Zusammensetzung $(NH_4)_3AsS_3$ entsteht Dies ist das Ammoniumlz einer arsenigen Säure, in der sämtlicher Sauerstoff durch Schwefel setzt ist und das deshalb Ammoniumthioarsenit heißt Beim Auf-

---

[1]) ἴσος (isos), gleich, μορφή (morphe), die Gestalt

lösen von Arsenpentasulfid entsteht das entsprechende Ammoniumthioarsenat, $(NH_4)_3AsS_4$

Versuch 279. Die im vorigen Versuch erhaltene Lösung von Ammoniumthioarsenit wird in einem Becherglas unter dem Abzug mit konzentrierter Salzsäure versetzt. Es entwickelt sich reichlich Schwefelwasserstoff, und gelbes Arsentrisulfid fällt aus

$$2\,(NH_4)_3AsS_3 + 6\,HCl = As_2S_3 + 6\,NH_4Cl + 3\,H_2S$$

Die Eigenschaft der Arsensulfide, sich in Schwefelammonium (auch in Ammoniumcarbonat) zu lösen und durch Salzsäure wieder unverändert ausgefällt zu werden, ist von großer Wichtigkeit für die Analyse. Ebenso verhalten sich auch noch die Sulfide des Zinns und Antimons sowie die einiger Edelmetalle. Es zerfällt also die „Schwefelwasserstoffgruppe“ (siehe S. 81) in zwei Untergruppen, die durch das Verhalten der Sulfide zu Schwefelammonium bestimmt und als die Gruppe der „in Schwefelammonium löslichen“ und der „in Schwefelammonium unlöslichen“ Sulfide bezeichnet werden. Dies soll uns der folgende Versuch anschaulich machen.

Versuch 280. Etwas Schweinfurter Grün wird 10 Minuten lang unter dem Abzug mit mittelstarker Salpetersäure gekocht, dann filtriert man von dem Rückstand ab und verdampft das Filtrat zur Trockne. Die schließlich zurückbleibende Masse wird so lange mit verdünnter Salzsäure erhitzt, bis alles gelöst ist. In die Lösung leitet man Schwefelwasserstoff unter Erwärmen so lange ein, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Man filtriert vom Niederschlag ab, wäscht ihn mit warmem Wasser aus und behandelt ihn 5 Minuten lang unter Umrühren mit (auf 40^0 erwärmtem) gelbem Schwefelammonium. Danach filtriert man von dem Rückstand ab und versetzt das klare Filtrat unter dem Abzug mit Salzsäure. Es fallen reichliche Mengen gelben Arsensulfids aus, die abfiltriert, ausgewaschen und nach Versuch 281 weiter behandelt werden. — Der schwarze Rückstand, von dem wir die Ammoniumthioarseniatlösung abfiltrierten, besteht aus Kupfersulfid. Er wird ebenfalls ausgewaschen, in mittelstarker Salpetersäure unter Erwärmen gelöst und mit einem Überschuß von Ammoniak versetzt. Die entstehende Blaufärbung zeigt die Gegenwart von Kupfer an (Vgl. Vers. 546.) — Sowohl Arsen als Kupfer gehören in die Schwefelwasserstoffgruppe, aber Arsen gehört in die lösliche Sulfidgruppe, Kupfer in die unlösliche. Da Schweinfurter Grün Arsen und Kupfer enthält, bestand der Schwefelwasserstoffniederschlag zunächst aus einem Gemenge von gelbem Arsen- und schwarzem Kupfersulfid. Die beiden Sulfide wurden dann durch die Behandlung mit Schwefelammonium getrennt.

Versuch 281. Um ganz genau zu arbeiten, müssen wir nun noch durch eine „Identifikationsreaktion" beweisen, daß der gelbe Niederschlag aus dem vorigen Versuch wirklich Arsensulfid und nicht z. B. Schwefel ist. Zu diesem Zweck übergießen wir einen Teil davon mit konzentrierter Salpetersäure und verdampfen unter dem Abzug zur Trockne. Dadurch wird das Arsensulfid zu Arsensäure oxydiert. Wir lösen sie in nicht zu viel Wasser, verteilen die Lösung in zwei Reagenzgläser und geben zu dem ersten einen Tropfen Silbernitrat, zu dem zweiten 1 ccm Ammoniak, ebensoviel Ammoniumchloridlösung und 2 Tropfen Magnesiumchlorid. Im ersten Glas erhalten wir den charakteristischen dunkelbraunen Niederschlag von Silberorthoarsenat, Ag_3AsO_4 (siehe S. 396), in dem zweiten einen weißen, krystallinischen Niederschlag von Ammoniummagnesiumarsenat NH_4MgAsO_4.

Chloride des Arsens

Versuch 282. Man stellt den in Versuch 121 beschriebenen Apparat zusammen und füllt in das Kölbchen eine Messerspitze gepulvertes Arsen. Wenn man es in das Chlor fallen läßt, vereinigt es sich mit ihm unter Feuererscheinung zu Arsentrichlorid, $AsCl_3$. Arsentrichlorid bildet eine rauchende, schwere Flüssigkeit, die ziemlich flüchtig ist. Auf dieser Eigenschaft beruht ein Verfahren zum Nachweis des Arsens (Verfahren von Fyte-Schneider). Arsenpentachlorid $AsCl_5$ ist nur bei Temperaturen unter -30^0 beständig. Es bildet dann gelbe Krystalle, die bei höherer Temperatur in Trichlorid und Chlor zerfallen.

Antimon

Versuch 283. Man löst etwas Antimontrichlorid in wenig (starker) Salzsäure und gießt die Lösung in die zwanzigfache Menge kaltes Wasser. Es bildet sich ein weißer Niederschlag von Antimonoxychlorid, $SbOCl$, der durch teilweise hydrolytische Zersetzung des Trichlorids entstanden ist.

$$Sb\begin{matrix}\diagup Cl\\ -Cl\\ \diagdown Cl\end{matrix} + \begin{matrix}H\diagdown\\ \\ H\diagup\end{matrix}O = Sb\begin{matrix}\diagup O\\ \\ \diagdown Cl\end{matrix} + 2\,HCl$$

Der Niederschlag wird abfiltriert, ausgewaschen, mit Natriumcarbonatlösung übergossen und unter Umrühren erhitzt. Es entweicht Kohlendioxyd, und das Oxychlorid wird in Antimontrioxyd Sb_2O_3 verwandelt.

$$2\,SbOCl + Na_2CO_3 = Sb_2O_3 + 2\,NaCl + CO_2$$

Das Antimontrioxyd wird abfiltriert und ausgewaschen.

Versuch 284. Man erwärme etwas Antimontrioxyd mit konzentrierter Schwefelsäure. Es löst sich auf, und wenn man die Lösung

einige Zeit im Exsikkator stehen läßt, erhält man zerfließliche Krystalle von Antimonsulfat, $Sb_2(SO_4)_3$. Gegenüber der starken Schwefelsäure verhält sich also das Antimonoxyd wie ein richtiges Metalloxyd, indem es mit ihr ein Salz bildet, in dem die beiden Antimonatome die elektropositiven, basischen Bestandteile sind.

Versuch 285. Eine geringe Menge Antimontrioxyd wird mit starker Natronlauge erwärmt. Das Trioxyd löst sich ebenfalls indem es das Natriumsalz einer metaantimonigen Säure, $NaSbO_2$, bildet. Hier verhält sich also das Trioxyd elektronegativ, wie es für Metalloide die Regel ist.

Versuch 286. Elementares Antimon wird pulverisiert und eine kleine Menge des Pulvers unter dem Abzug mit konzentrierter Salpetersäure so lange gekocht, bis es eine gelbliche Farbe angenommen hat. Durch die oxydierende Wirkung der Salpetersäure hat es sich in Antimonpentoxyd, Sb_2O_5, verwandelt. —

Von dem Antimontrioxyd und Antimonpentoxyd leiten sich genau die gleichen Säuren ab wie von den entsprechenden Oxyden des Arsens und Phosphors.

Versuch 287. Antimontrioxyd wird mit einer Auflösung von Weinstein (weinsaurem Kalium) erwärmt. Es löst sich langsam, und man kann aus der Lösung Krystalle von weinsaurem Antimonyl-Kalium („Brechweinstein“, siehe S. 109) erhalten.

Versuch 288. 1 g Antimonpentoxyd wird im Schmelztiegel mit einer Mischung aus 3 g Natriumcarbonat und 3 g Kaliumcarbonat zusammengeschmolzen. Man erhält den Inhalt des Tiegels 10 Minuten lang flüssig, läßt dann erkalten und löst in Wasser. Die Lösung enthält neben den unveränderten Alkalicarbonaten das Kalium- und Natriumsalz der Orthoantimonsäure, K_3SbO_4 und Na_3SbO_4. Man gibt so lange konzentrierte Salpetersäure zu, als noch ein weißer Niederschlag entsteht. Dieser Niederschlag ist freie Orthoantimonsäure, H_3SbO_4. Er wird abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. Durch Erhitzen auf 157° erhält man aus der Orthoantimonsäure Metantimonsäure, $HSbO_3$.

Versuch 289. Einige Körnchen saures Kaliumpyroantimoniat, $K_2H_2Sb_2O_7$, werden in 3—4 ccm heißen Wassers gelöst. Zu der filtrierten Lösung bringt man ein paar Tropfen einer Flüssigkeit, die Natrium-Ionen enthält, also z. B. sehr verdünnte Natronlauge. Es entsteht dann ein krystallinischer Niederschlag von saurem Natriumpyroantimoniat, das ausfällt, weil es in Wasser kaum löslich ist. Dies ist eine der wenigen Reaktionen auf Natrium. Um Irrtümer auszuschließen, muß man sich unbedingt mit dem Vergrößerungsglas (noch besser kleines Mikroskop) davon überzeugen, daß der Niederschlag krystallinisch ist, da häufig

amorphe Orthoantimonsäure ausfällt, auch wenn kein Natrium vorhanden ist. Sonderlich empfindlich ist die Reaktion nicht, man kann das Entstehen des Niederschlags manchmal dadurch beschleunigen, daß man mit einem Glasstab an der Wand des Reagenzglases reibt.

Antimonwasserstoff

Versuch 290. Es wird der Apparat zum Nachweis des Arsens nach Marsh (Versuch 271) zusammengestellt, wenn der Versuch im Gang ist, füllt man durch das Trichterrohr ein wenig sehr verdünnt Brechweinsteinlösung nach. Man erhält dunkle Antimonflecken und Antimonspiegel, die denen des Arsens zum Verwechseln ähnlich sehen.

Versuch 291. Man behandle einen Porzellanscherben mit Arsen und einen mit Antimonflecken mit einem Gemisch aus gleichen Teilen verdünnter Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd. Die Arsenflecken werden gelöst, Antimonflecken dagegen nicht. Statt des Natronlauge-Wasserstoffsuperoxydgemisches läßt sich auch eine verdünnte Lösung von Natriumhypochlorit verwenden.

***Versuch 292.** (Vorsicht wegen der Giftigkeit des Antimonwasserstoffs! Auch Explosionsmöglichkeit nicht vollständig ausgeschlossen, deshalb unter dem Abzug und nur mit ganz kleinen Mengen arbeiten!) In eine mit Tropftrichter und Gasableitungsrohr versehene, 75 ccm passende Kochflasche bringt man so viel granuliertes Zink, daß der Boden gerade bedeckt wird. Der Tropftrichter wird mit einer gesättigten Lösung von Antimontrichlorid in 15 ccm konzentrierter Salzsäure gefüllt. Wenn man diese Lösung langsam auf das Zink tropfen läßt, entwickelt sich — neben gewöhnlichem Wasserstoff — reichlich Antimonwasserstoff. Man füllt (nach dem Luftverdrängungsverfahren) 2 Zylinder von 50 ccm Inhalt mit dem Gas.

Versuch 293. Der Antimonwasserstoff in dem ersten Zylinder wird mittels einer an einen langen Stab gebundenen Kerze entzündet (Vorsicht!) Das Gas verbrennt mit bläulicher Flamme unter Abscheidung weißer Wolken von Antimontrioxyd.

Versuch 294. In den andern Zylinder wirft man ein Bäuschchen Watte und läßt ihn zugedeckt einige Tage stehen. Man wird die Wandungen völlig mit Antimon bedeckt finden. Die Watte diente dazu, durch die Rauheit ihrer Oberfläche den Zerfall des Gases in seine Bestandteile zu beschleunigen. —

Die Versuche 292—294 dürfen nur mit der allergrößten Vorsicht und nur dann angestellt werden, wenn man einen guten Abzug besitzt.

Sulfide des Antimons

Versuch 295. Etwas Antimontrichlorid wird in verdünnter Salzsäure gelöst und dann Schwefelwasserstoff eingeleitet. Es fällt ein orangeroter Niederschlag von Antimontrisulfid, Sb_2S_3, aus. Das natürlich vorkommende Antimontrisulfid (Grauspießglanz) ist schwarz. Die rote Farbe des künstlichen rührt daher, daß es wasserhaltig ist. Wenn man es einige Zeit stehen läßt, wird es ebenfalls schwarz. Gegenüber gelbem Schwefelammonium verhält sich das Antimontrisulfid (auch das Pentasulfid) genau wie die entsprechenden Arsensulfide.

Versuch 296. 25 g Antimontrichlorid werden in 100 ccm verdünnter Salzsäure gelöst. (Falls ein Niederschlag von weißem Oxychlorid entstehen sollte, bringt man ihn durch Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Salzsäure wieder zum Verschwinden.) Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung fällt man Antimontrisulfid aus und übergießt dann den gewaschenen Sulfidniederschlag mit 100 ccm verdünnter Natronlauge, fügt 3 g Schwefelblumen zu und erhitzt unter Umrühren zum Sieden. Das Sulfid löst sich zu *Natriumthioantimonit*, Na_3SbS_3, das durch den zugesetzten Schwefel in *Natriumthioantimoniat*, Na_3SbS_4, verwandelt wird. Wenn die Lösung eine gelbe Farbe angenommen hat (das verdampfende Wasser muß von Zeit zu Zeit ersetzt werden), wird vom ungelösten Rückstand abfiltriert und das Filtrat eingedampft, bis ein Salzhäutchen entsteht. Sollte hierbei die Lösung trüb werden, so setzt man so lange tropfenweise Natronlauge (30 g festes Natriumhydroxyd auf 100 ccm Wasser) zu, bis sie wieder klar geworden ist. Man erhält schöne gelbe Krystalle von Natriumthioantimoniat (auch Natriumsulfantimoniat oder *Schlippesches* Salz genannt), die an der Luft bald verwittern. Man hebt sie deshalb unter der Mutterlauge oder unter einer Lösung von Natriumhydroxyd in Alkohol auf.

Versuch 297. 5 g Natriumsulfantimoniat werden in 30 ccm Wasser gelöst und in eine Mischung aus 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 50 ccm Wasser gegossen. Es scheidet sich unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff orangerotes Antimonpentasulfid, Sb_2S_5 (Goldschwefel), ab.

$$2\,Na_3SbS_4 + 3\,H_2SO_4 = Sb_2S_5 + 3\,H_2S + 3\,Na_2SO_4$$

Chloride des Antimons

Versuch 298. Antimon verbindet sich mit Chlor direkt unter Feuererscheinung zu *Trichlorid*. Um größere Mengen dieses Körpers darzustellen, löst man 25 g gepulvertes natürliches Antimonsulfid (Grauspießglanz) in 125 ccm konzentrierter Salzsäure. Wegen des dabei freiwerdenden Schwefelwasserstoffs wird die Lösung in einer geräumigen

Schale oder Kochflasche unter beständigem Umrühren und Erwärmen unter dem Abzug vorgenommen. Nach erfolgter Auflösung filtriert man durch Glaswolle. Das Filtrat enthält nicht nur Antimontrichlorid, sondern auch noch die Chloride der den Spießglanz verunreinigenden Metalle, namentlich Eisen- und Bleichlorid. Das Eisenchlorid bringt die gelbe Färbung des Filtrats hervor. Man verdünnt so weit mit Wasser, bis gerade ein weißer Niederschlag zu entstehen beginnt, bringt ihn durch Zusatz eines Tropfens konzentrierter Salzsäure wieder in Lösung und leitet in die erwärmte Flüssigkeit Schwefelwasserstoff ein. Dadurch fallen Antimon und Blei als Sulfide aus. Eisen bleibt in Lösung, weil es nicht in die Schwefelwasserstoffgruppe, sondern in die Schwefelammoniumgruppe gehört. Der Sulfidniederschlag wird ausgewaschen und nach Versuch 280 mit erwärmtem Schwefelammonium behandelt. Dadurch wird Antimonsulfid zu Ammoniumthioantimonit gelöst. Man filtriert von dem zurückbleibenden schwarzen Bleisulfid ab, fällt aus dem Filtrat das Antimonsulfid mit verdünnter Salzsäure wieder aus, filtriert ab und löst den gewaschenen Niederschlag wieder in 125 ccm konzentrierter Salzsäure. Man hat nun eine reine Lösung von Antimontrichlorid, sie wird in einen „Fraktionierkolben“ (vgl. Vers. 232) gebracht und eine Kochflasche als Vorlage vorgelegt. Man erhitzt den Fraktionierkolben im Sandbad oder auf dem Drahtnetz. Zunächst destilliert Salzsäure ab, schließlich steigt das Thermometer auf 215—220°. Man wechselt dann die Vorlage, da jetzt reines Antimontrichlorid übergeht, das bald zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Die Vorlage wird zweckmäßig durch ein feuchtes Tuch gekühlt. Antimontrichlorid muß rasch in einem gut schließenden Glas aufbewahrt werden, da es an der Luft bald zu „*Antimonbutter*“ zerfließt. Es ist sehr ätzend. —

Antimonpentachlorid entsteht beim Einleiten von Chlor in geschmolzenes Trichlorid. Es ist eine farblose, hygroskopische Flüssigkeit, die bald so viel Wasser anzieht, daß sie ein festes Hydrat bildet.

Wismut.

Versuch 299. Einige Gramme elementares Wismut werden in einer Kochflasche oder Abdampfschale mit mäßig konzentrierter Salpetersäure unter dem Abzug erwärmt. Nach erfolgter Lösung dampft man bis zum beginnenden Salzhäutchen ein und läßt auskrystallisieren. Man erhält Krystalle von Wismutnitrat, $Bi(NO_3)_3$. Auf analoge Weise läßt sich auch Wismutsulfat, $Bi(SO_4)_3$ darstellen. Daraus geht hervor, daß Wismut bereits ausgesprochen elektropositive Eigenschaften besitzt.

Versuch 300. Man erwärmt einige Wismutnitratkrystalle in verdünnter Salpetersäure und gießt nach erfolgter Lösung die Flüssigkeit auf einmal in eine große Menge Wasser. Es entsteht ein weißer Nieder-

schlag eines basischen Nitrats (siehe S. 50), $Bi(OH)_2NO_3$; wendet man statt Wasser Natronlauge an, in der viel mehr freie OH'-Ionen vorhanden sind als im Wasser, weil ihr Dissoziationsgrad (siehe S. 150) viel größer ist, dann wird, bei einem genügenden Überschuß an Lauge, auch noch die dritte NO_3'-Gruppe des Nitrats durch die Hydroxylgruppe ersetzt, wodurch das Wismuthydroxyd, $Bi(OH)_3$, entsteht. Es ist ebenfalls weiß. Wenn man es kocht, spaltet es Wasser ab und wird dadurch zu einer Verbindung $BiO(OH)$, die man Bismutylhydroxyd (das Radikal BiO heißt Bismutyl, vgl. bei Antimon S. 109) nennt.

Versuch 301. Man bereitet sich eine konzentrierte Kaliumhydroxydlösung und gibt etwas in verdünnter Salpetersäure gelöstes Wismutnitrat zu, so daß der weiße Niederschlag von Wismuthydroxyd entsteht. Er wird abfiltriert, ausgewaschen und kurze Zeit gelinde erhitzt, so daß er in Bismutylhydroxyd übergeht. Dann wird er wieder in Kalilauge eingetragen, und unter Erwärmen und Umrühren Chlor eingeleitet (im Abzug!). Der weiße Niederschlag färbt sich allmählich gelbrot und geht in Metawismutsäure, $HBiO_3$, über.

Versuch 302. Metawismutsäure wird auf etwa 120° erhitzt. Sie färbt sich dunkel und verwandelt sich unter Wasserabgabe in ihr Anhydrid, Wismutpentoxyd, Bi_2O_5.

$$2\,HBiO_3 = Bi_2O_5 + H_2O$$

Versuch 303. In eine möglichst schwach saure Wismutnitratlösung leite man Schwefelwasserstoff ein. Es fällt braunschwarzes Wismuttrisulfid, Bi_2S_3, aus, das in Schwefelammonium nicht löslich ist.

Versuch 304. Man versetze eine Lösung von Stannochlorid (Zinnchlorür) so lange mit Natronlauge, bis der zunächst entstehende Niederschlag von Stannohydroxyd wieder gelöst ist. Diese „alkalische Zinnchlorürlösung", die Natriumstannit (vgl. S. 217) enthält, ist ein empfindliches Reagens auf Wismutverbindungen. Man füge einen Tropfen Wismutnitratlösung zu: es entsteht sofort ein schwarzer Niederschlag von fein verteiltem, elementarem Wismut. Zunächst wird das Wismutnitrat durch die überschüssige Natronlauge des Reagenzmittels in basisches Nitrat, $Bi(OH)_2NO_3$, verwandelt. Das Natriumstannit oxydiert sich dann auf Kosten eines Teils des Sauerstoffs, den es aus dem basischen Nitrat entnimmt, zu Natriumstannat, während das Nitrat selbst in freies Wismut, Salpetersäure und Wasser zerfällt.

$$2\,Bi\begin{cases}OH\\ OH\\ NO_3\end{cases} + 3\,NaSnO_2 = 3\,NaSnO_3 + 2\,Bi + 2\,HNO_3 + H_2O$$

Versuche zum neunten Vortrag.

(S. 112 bis S. 135.)

Kohlenstoff.

Versuch 305. In dem auf S. 114 abgebildeten Apparat werden Sägespäne der trocknen Destillation unterworfen. Die Späne verkohlen, und es entweicht brennbares Gas, während sich in der Vorlage Holzteer und Holzessig verdichten.

Versuch 306. In einem etwa 2 cm weiten Rohr aus schwer schmelzbarem Glas werden nacheinander Stoffschnitzel, Knochensplitter und Zucker erhitzt. Alle diese Substanzen verkohlen unter Entwicklung brennbarer, sehr unangenehm riechender Dämpfe (Abzug!).

Versuch 307. Man glüht Knochenkohle in einer Abdampfschale gut aus und füllt sie noch warm in ein Filter, so daß es zur Hälfte bedeckt wird. Dann gießt man etwas mit Rotwein gefärbtes Wasser durch und wird die Beobachtung machen, daß das Filtrat farblos geworden ist.

Versuch 308. In ein Rohr aus schwer schmelzbarem Glas bringt man etwas pulverisierte Holzkohle und verbindet es mit einem Sauerstoffentwicklungsapparat. Das am anderen Ende des Rohrs austretende Gas

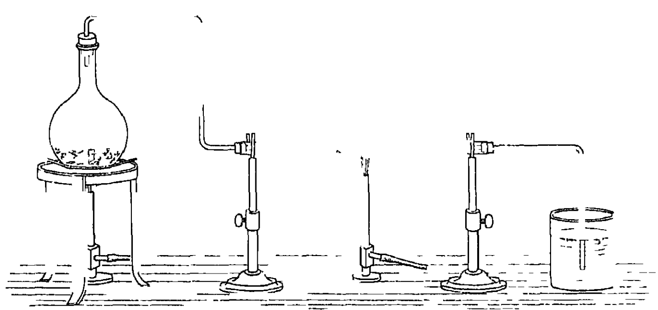


Fig. 196.
Verbrennung von Kohlenstoff.

leitet man in ein Becherglas mit Kalkwasser (Fig. 196.). Wenn die Sauerstoffentwicklung in lebhaftem Gang ist, erhitzt man die Holzkohle durch einen untergesetzten Bunsenbrenner. Sie beginnt zu verbrennen, und das Kalkwasser trübt sich — ein Beweis, daß Kohlendioxyd entstanden ist.

$$C + O_2 = CO_2$$

Versuch 309. Denselben Versuch stelle man mit Graphitpulver an. Da es sehr schwer entzündlich ist, mische man es erst mit dem

gleichen Gewicht Kaliumchlorat (Vorsicht! Siehe S 270) Auch hier wird das Kalkwasser durch entstandenes Kohlendioxyd getrübt, und die Verbrennung eines Diamanten wurde das gleiche Resultat ben Daraus folgt, daß Graphit und Diamant nichts anderes sind llotrope Modifikationen des Kohlenstoffs

Oxyde des Kohlenstoffs

Kohlenoxyd

Zur Darstellung des Kohlenoxyds mussen wir eine organische Verbindung, die Oxalsaure, durch Schwefelsaure zersetzen, da die Verbrennung von Kohle bei ungenugender Sauerstoffzufuhr in unseren Apparaten eine viel zu geringe Ausbeute liefert, als daß dieses Verfahren für praktische Zwecke zu brauchen ware Oxalsaure hat die Zusammensetzung $H_2C_2O_4$, beim Erhitzen mit Schwefelsaure zerfallt sie in Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Wasser.

$$H_2C_2O_4 = CO + CO_2 + H_2O$$

Die Wirkung der Schwefelsäure beruht also einfach darauf, daß sie der Oxalsäure die Elemente des Wassers entzieht (vgl Vers 208 und 209)

Versuch 310. In einer mit Sicherheits- und Gasableitungsrohr versehenen Kochflasche werden 20 g Oxalsaure mit konzentrierter Schwefelsaure übergossen und langsam erhitzt Das entweichende Gas leitet man zunachst durch eine mit starker Kali- oder Natronlauge gefullte Waschflasche, um das gleichzeitig entstehende Kohlendioxyd zu absorbieren, und fangt es dann in der pneumatischen Wanne in Zylindern auf

Versuch 311. Man zünde das in einem Zylinder befindliche Kohlenoxyd an und bedecke den Zylinder schnell mit einer Glasplatte Das Gas verbrennt mit blaulicher Flamme Nach dem Erlöschen gießt man wenige Kubikzentimeter Kalkwasser in den Zylinder und schuttelt um. Die Flussigkeit trübt sich

$$2\,CO + O_2 = 2\,CO_2$$

Kohlendioxyd

Die bequemste Darstellungsweise von Kohlendioxyd ist die Zersetzung eines Carbonates durch verdunnte Schwefel- oder Salzsaure

Versuch 312. Im Kippschen Apparat — oder einer gewohnlichen Gasentbindungsflasche — übergießt man haselnußgroße Marmor- oder Kreidestuckchen mit verdunnter Schwefel- oder Salzsaure Es entwickelt sich Kohlendioxyd, das, nachdem es eine Waschflasche mit Wasser passiert hat, in Zylindern aufgefangen wird Da Kohlendioxyd $1\frac{1}{2}$ mal

so schwer ist als Luft, können die Zylinder leicht nach dem Luftverdrängungsverfahren gefüllt werden.

Versuch 313. Es erübrigt sich hier eine genaue Beschreibung der Versuche, die beweisen sollen, daß Kohlendioxyd schwerer als Luft ist und die Verbrennung nicht unterhält. Man findet sie sämtlich auf S. 117 angegeben und stelle sie jetzt der Reihe nach an.

Versuch 314. Bei genügend hoher Temperatur läßt sich das Kohlendioxyd in seine Bestandteile spalten. Man halte einen brennenden Magnesiumdraht in einen Zylinder mit Kohlendioxyd. Das Magnesium brennt unter Knistern weiter, indem es dem Kohlendioxyd den Sauerstoff entzieht. Die Wandungen des Zylinders bedecken sich mit braunschwarzen Kohlenflecken, die häufig noch mit etwas weißem Magnesiumoxyd untermischt sind.

$$CO_2 + 2\,Mg = 2\,MgO + C$$

Versuch 315. Wendet man an Stelle des Magnesiums Kohle an, dann verläuft die Reduktion des Kohlendioxyds nicht vollständig, sondern führt nur bis zum Kohlenoxyd, während sich die Kohle dabei — ebenfalls zu Kohlenoxyd — oxydiert.

$$CO_2 + C = 2\,CO$$

Ein 1—2 cm weites eisernes Rohr (zur Not genügt auch eines aus schwer schmelzbarem Glas) wird mit Holzkohlensplittern gefüllt und an beiden Enden mit Stopfen und Glasröhren verschlossen (Fig. 197).

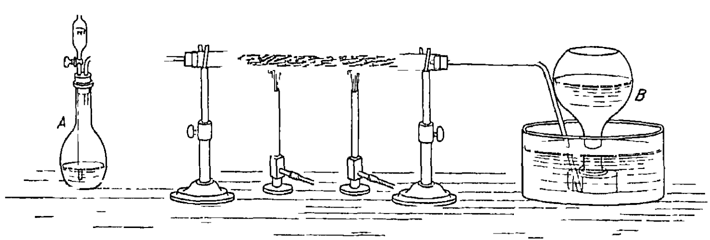


Fig. 197
Reduktion des Kohlendioxyds zu Kohlenoxyd

Mit dem Rohr verbindet man eine mit Gasableitungsrohr und Tropftrichter versehene Kochflasche A, deren Inhalt man auf die bei Versuch 72 beschriebene Weise bestimmt hat. Er sei möglichst genau 50 ccm. Die Flasche wird mit Kohlendioxyd gefüllt, das man durch Eintropfenlassen von Wasser in langsamem Strom über die stark erhitzten Holzkohlensplitter treibt. Das entweichende Gas wird in der pneumatischen Wanne in einer Kochflasche B aufgefangen, deren Inhalt gerade doppelt so groß ist wie der von A — also hier 100 ccm. Wenn alles Kohlendioxyd aus A ausgetrieben ist, verschließt man

B unter Wasser mit dem von A abgenommenen Stopfen mit Tropftrichter und Gasableitungsrohr, bringt B an die Stelle von A, treibt das Gasgemisch, dessen Volumen jetzt zwischen 70 und 80 ccm betragen wird, nochmals über die Holzkohle und fangt es in einer dritten Kochflasche von 100 ccm Inhalt wieder auf Man wird jetzt — oder spatestens nach nochmaliger Überleitung uber die Kohle — finden, daß aus den angewandten 50 ccm Kohlendioxyd 100 ccm Kohlenoxyd geworden sind Das Volumen des Gases hat sich, der Gleichung $CO_2 + C = 2\,CO$ entsprechend, verdoppelt. Durch seine Brennbarkeit laßt sich leicht zeigen, daß es kein Kohlendioxyd mehr, sondern Kohlenoxyd ist

Versuch 316. In ein mit Kohlendioxyd gefülltes Reagenzglas gieße man einige Kubikzentimeter Wasser, verschließe das Glas mit dem Daumen und schuttle kraftig um Ein Teil des Kohlendioxyds löst sich in dem Wasser, was daraus hervorgeht, daß der Daumen an die Mündung festgesaugt wird In der Lösung darf man das Vorhandensein der frei nicht bestandigen Kohlensaure, H_2CO_3, annehmen, da sie blaues Lackmuspapier schwach rötet Eine Lösung von Kohlendioxyd in Wasser ist das Selterswasser, auch kurzweg Mineralwasser genannt

Versuch 317. Etwas Selterswasser wird in einem Reagenzglas gekocht Es entweichen große Mengen von Kohlendioxyd, da die Kohlensäure schon bei geringer Temperaturerhöhung in ihr Anhydrid und Wasser zerfallt

$$H_2CO_3 = CO_2 + H_2O$$

Außerdem ist Kohlendioxyd auch in kaltem Wasser löslicher als in warmem

Versuch 318. In ein Reagenzglas mit reinem Kohlendioxyd schüttet man einige Kubikzentimeter starker Natronlauge, verschließt mit dem Daumen und stellt das Glas mit der Mündung nach unten in ein Schalchen mit Quecksilber Nach einiger Zeit wird das Kohlendioxyd, je nach dem Grad seiner Reinheit, mehr oder weniger vollständig absorbiert sein·

$$2\,NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O$$

Versuch 319. Die jetzt in dem Reagenzglas befindliche Losung von Natriumcarbonat versetzt man mit wenigen Tropfen verdünnter Salzsaure Unter Aufbrausen entweicht Kohlendioxyd

$$Na_2CO_3 + 2\,HCl = 2\,NaCl + CO_2 + H_2O$$

Versuch 320. Kohlensaure ist eine so schwache Saure, daß sie schon durch organische Sauren wie Essigsaure, Weinsaure, Citronensaure usw aus ihren Salzen ausgetrieben wird Hiervon macht man Gebrauch zur Herstellung der „Brausepulver“ 1 g Natriumdicarbonat

(doppeltkohlensaures Natron) wird mit der gleichen Menge Weinsäure in der Reibschale zusammengerieben. Das trockne Pulver zeigt nicht die mindeste Wirkung. Sobald man es aber in Wasser schüttet, entwickeln sich unter Aufbrausen große Mengen von Kohlendioxyd. Dies ist zugleich ein hübscher Beweis für den alten Satz „Corpora non agunt nisi fluida.“[1])

Versuch 321. Da die Atmung nichts weiter ist als ein langsamer Verbrennungsprozeß der Körper aber große Mengen Kohlenstoff enthält, muß die ausgeatmete Luft auch das Verbrennungsprodukt des Kohlenstoffs, nämlich Kohlendioxyd, enthalten. Man füllt ein großes Reagenzglas halb mit Kalkwasser und bläst durch ein Glasrohr einige Zeit die ausgeatmete Luft durch. Sehr bald zeigt die Trübung der Flüssigkeit das Vorhandensein von Kohlendioxyd an. — Daß auch bei der gewöhnlichen Verbrennung kohlenstoffhaltiger Körper Kohlendioxyd entsteht, läßt sich ebenfalls auf sehr einfache Weise zeigen. (Siehe S. 122.)

Versuch 322. Kohlendioxyd wird längere Zeit in Kalkwasser eingeleitet. Nach einigen Minuten löst sich der anfänglich entstehende Carbonatniederschlag wieder auf, und schließlich wird die Flüssigkeit ganz klar, da sich ziemlich leicht lösliches Calciumdicarbonat, $Ca\begin{matrix} \diagup HCO_3 \\ \diagdown HCO_3 \end{matrix}$ gebildet hat. Wasser, das viel Calciumdicarbonat enthält, löst Seife nur schwer auf und ist deshalb zum Waschen nicht gut zu brauchen. (Hartes Wasser.) Durch Destillation erhält man es rein, während die Carbonate in fester Form zurückbleiben (Kesselstein).

Kohlenstoff und Wasserstoff

Versuch 323. Man verschließt ein Reagenzglas mit einem Stopfen, durch den ein spitz ausgezogenes Glasrohr führt. In das Glas bringt man eine kleine Menge Aluminiumcarbid, übergießt es mit Wasser und erhitzt zum Sieden. Es entwickelt sich ein Gas, das man anzünden kann, nachdem alle Luft aus dem Glas verdrängt ist und nachdem man es mit einem Tuch umwickelt hat. Das Gas brennt mit leuchtender Flamme. Es ist Methan (Sumpf- oder Grubengas), CH_4.

$$Al_4C_3 + 12\,H_2O = 3\,CH_4 + 4\,Al(OH)_3$$

Versuch 324. Größere Mengen von Grubengas lassen sich nur mit Hilfe organischer Verbindungen darstellen. — In einer mit Gasableitungsrohr versehenen Kochflasche erhitzt man ein Gemisch aus gleichen Teilen gepulvertem Natronkalk und essigsaurem Natron, das durch gelindes Erhitzen vorher entwässert wurde. Nachdem alle Luft aus dem

[1]) Stoffe wirken nur dann aufeinander ein, wenn sie aufgelöst sind.

Apparat verdrängt ist, wird das entweichende Methan in der pneumatischen Wanne in Zylindern aufgefangen.

Versuch 325. Einen Zylinder mit Methan halte man mit der Mündung nach unten und bringe eine brennende Kerze hinein. Die Flamme erlischt, während das Methan an der Luft verbrennt. (Vgl. auch Vers. 50.)

Versuch 326. Ein 200 ccm fassender, dickwandiger Zylinder wird mit 18 ccm Wasser gefüllt und in die pneumatische Wanne gestellt. Dann füllt man ihn mit Methan völlig an. Man hat jetzt ein Gemisch aus annähernd 10 Teilen Luft und einem Teil Methan. Der Zylinder wird mit einem Tuch umwickelt, in eine Ecke gestellt und mit einer durchlochten Pappdeckelscheibe bedeckt. Dann zündet man das Gasgemisch mit einer an einen langen Stab gebundenen Kerze an. Es explodiert mit lautem Knall. Derartige Grubengasexplosionen ereignen sich leider immer noch häufig in Kohlenbergwerken, in denen sie als „schlagende Wetter" gefürchtet sind. Trotzdem man durch möglichst gute Ventilation für die Zuführung frischer Luft sorgt, fordern diese Unglücksfälle alljährlich noch zahlreiche Menschenleben, sowohl durch die Explosion selbst als durch das bei der Verbrennung des Methans entstehende und erstickend wirkende Kohlendioxyd (Nachschwaden).

Kohlenstoff und Schwefel

Die Darstellung des Schwefelkohlenstoffs, CS_2, durch Überleiten von Schwefeldämpfen über glühende Kohlen gelingt im kleinen nicht recht, weshalb wir auf die Herstellung dieses Körpers verzichten müssen. Er ist eine stark lichtbrechende, schwere und unangenehm nach faulen Rettichen riechende Flüssigkeit. Der schlechte Geruch rührt aber hauptsächlich von Verunreinigungen her.

Versuch 327. Unter dem bei Versuch 56 abgebildeten Apparat verbrenne man etwas Schwefelkohlenstoff und sauge die Verbrennungsprodukte durch eine Waschflasche mit Kalkwasser und eine zweite mit Kaliumpermanganatlösung, die so verdünnt ist, daß sie hellblau aussieht. Das Kalkwasser wird von dem entstehenden Kohlendioxyd getrübt und die Permanganatlösung von dem Schwefeldioxyd entfärbt.

$$CS_2 + 3\,O_2 = CO_2 + 2\,SO_2$$

Daß Schwefelkohlenstoff ein gutes Lösungsmittel für Phosphor und Schwefel ist, haben wir bereits gesehen. Außerdem löst er auch noch viele Fette und Öle.

Kohlenstoff und Stickstoff

Versuche mit Cyan und solchen Cyanverbindungen, bei denen zufällig Blausäure entstehen könnte, sind viel zu gefährlich, als daß

man dazu raten konnte, derartige Experimente zu unternehmen. Cyan sowie das Radikal CNS′ (Rhodan) und die von ihnen sich ableitenden Verbindungen gehören ja auch eigentlich zur organischen Chemie, so daß wir hier um so eher auf eine Beschäftigung mit diesen Stoffen verzichten können. Einige komplexe Cyanverbindungen werden wir noch beim Eisen und Platin kennen lernen (vgl. auch Vers. 116).

Silicium

Versuch 328. In ein Reagenzglas aus schwer schmelzbarem Glas bringt man 8 g Kieselfluorkalium (siehe Vers. 336) und mischt es mit 6 g Kalium, das gut getrocknet und in kleine Stückchen geschnitten wurde (Vorsicht! Siehe Vers. 355), auf die Weise, daß man immer eine Schicht Kalium, dann wieder eine Schicht Kieselfluorkalium usw. in das Glas bringt. Man erhitzt das Gemisch, bis eine lebhafte Reaktion erfolgt (Vorsicht!), zerschlägt nach dem Erkalten das Glas und wirft die Bruchstücke in Wasser (Vorsicht wegen unzersetzten Kaliums!). Die Glasscherben werden erst möglichst vollständig herausgelesen, dann filtriert man. Es bleibt ein braunes Pulver zurück, das nach dem Waschen und Trocknen etwas dunkler wird. Es ist elementares Silicium.

$$K_2SiF_6 + 4\,K = 6\,KF + Si$$

Wenn man ein Gemenge aus Aluminiumpulver (10 g) und Kieselfluorkalium (20 g) eine halbe Stunde lang schmilzt und die Masse nach dem Erkalten mit Salzsäure behandelt, wird das Aluminium gelöst, und Silicium bleibt in Gestalt langer, spitzer Kristallnadeln zurück.

Versuch 329. Elementares Silicium wird mit starker Kalilauge erwärmt. Unter Wasserstoffentwicklung löst sich das Pulver zu Kaliummetasilikat.

$$Si + 2\,KOH + H_2O = K_2SiO_3 + 2\,H_2$$

Hieraus geht der stark metalloide, elektronegative Charakter des Siliciums hervor. Es wird deshalb auch von keiner Säure, außer von Flußsäure, angegriffen.

Versuch 330. Die im vorigen Versuch erhaltene Lösung von Kaliummetasilikat wird mit starker Salzsäure versetzt. Es entsteht ein weißer gallertartiger Niederschlag von Metakieselsäure.

$$K_2SiO_3 + 2\,HCl = H_2SiO_3 + 2\,KCl$$

Versuch 331. Etwas Metakieselsäure wird in einem Schmelztiegel mit der Gebläseflamme langsam bis zur hellen Rotglut erhitzt. Der weiße pulverige Rückstand besteht aus Kieselsäureanhydrid (Siliciumdioxyd).

$$H_2SiO_3 = SiO_2 + H_2O$$

Siliciumdioxyd ist außerst schwer schmelzbar und verhalt sich bezuglich seiner Löslichkeit wie Silicium Von den kieselsauren Salzen sind nur die Alkalisilikate in Wasser löslich Einige Silikate werden auch durch Salzsaure zersetzt (Über den Aufschluß der Silikate vgl S 131)

Versuch 332. 5 g fein gepulverter, reiner Quarzsand werden mit $17\frac{1}{2}$ g entwasserter[1]) Soda gut gemischt und in einem Schmelztiegel mit der Gebläseflamme möglichst stark erhitzt Wenn der Tiegel weißgluhend geworden ist, laßt man die Flamme noch einige Zeit direkt auf die Schmelze einwirken Es entweicht Kohlendioxyd, und nach dem Erkalten kann der aus Natriummetasilikat bestehende Rückstand in Wasser gelöst werden (Natronwasserglas) — Dieser Versuch ist recht lehrreich, denn er zeigt, daß der Charakter der bei gewöhnlicher Temperatur außerst schwachen Kieselsaure bei Weißglut völlig umgeandert wird Wahrend bei gewöhnlicher Temperatur die Kieselsaure an Starke sogar noch der Kohlensaure nachsteht, sehen wir, daß diese bei Weißglut aus ihren Salzen ausgetrieben wird

$$Na_2CO_3 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + CO_2$$

Und nicht allein Kohlensaure, sogar die starke Schwefelsaure wird in Freiheit gesetzt (vgl S 131)

Siliciumwasserstoff

Zur Herstellung dieser interessanten Verbindung brauchen wir zunachst Siliciummagnesium

Versuch 333. 20 g Magnesiumchlorid werden geschmolzen und rasch zu einem moglichst feinen Pulver zerstoßen Dann mischt man es mit 20 g gut getrocknetem Kieselfluorkalium und 5 g entwassertem Kochsalz (vgl Anm zu Vers 332), gibt noch 10 g schnell abgetrocknetes und fein zerschnittenes Natrium (Vorsicht! Siehe Vers 355) zu und schüttelt das Ganze gut durcheinander Unterdessen hat man einen hessischen Tiegel mit der Geblaseflamme auf schwache Rotglut erhitzt und tragt nun das Gemisch auf einmal ein (Vorsicht! Schutzbrille!) Der Tiegel wird zugedeckt und möglichst stark erhitzt Es findet eine heftige Reaktion statt, und das Magnesiumchlorid und Kieselfluorkalium werden zu Magnesium und Silicium reduziert, die sich teilweise zu Siliciummagnesium verbinden Nach dem Erkalten findet man in dem Tiegel eine schwarze Masse, die, noch warm, rasch zerstoßen und in eine gut verschlossene Glasflasche gefüllt wird — Sollte die Reaktion nicht eintreten, so ist in der Regel die Temperatur nicht hoch genug Man kannn dann — aber mit außerster Vorsicht — ein Stuckchen

[1]) Man erhitzt krystallisiertes Natriumcarbonat in einem Tiegel so lange auf schwache Rotglut, bis kein Wasser mehr entweicht

Magnesiumdraht in die Mischung stecken und ihn anzünden meist die Reaktion sofort erfolgt Häufig trägt auch schlechte M… der einzelnen Substanzen die Schuld am Versagen

Versuch 334. 5 g Siliciummagnesium werden in eine kleine Flasche mit weitem Hals gebracht, die mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen vollkommen luftdicht verschlossen ist (Fig 198) Die eine Bohrung trägt ein Trichterrohr, die andere ein möglichst kurzes und weites Gasableitungsrohr, das in die pneumatische Wanne taucht Man füllt zunächst den ganzen Apparat vollständig mit Wasser, indem man durch das Trichterrohr so lange Wasser eingießt, bis es aus dem Gasableitungsrohr wieder ausfließt Dann läßt man die Mündung des Rohres in die pneumatische Wanne tauchen und gießt langsam, um keine Luft mitzureißen, konzentrierte Salzsäure durch das Trichterrohr, aber erst, nachdem man sich überzeugt hat daß keine Spur von Luft mehr in dem Apparat enthalten ist die zu heftigen Explosionen Veranlassung geben könnte (vgl bei Phosphorwasserstoff, Vers 249) Es entwickelt sich Siliciumwasserstoff, SiH_4, der, sobald er in der pneumatischen Wanne in einzelnen Blasen an die Luft gelangt, unter Hinterlassung weißer aus Kieselsäure bestehender Rauchringe verbrennt Der Apparat darf nicht eher auseinandergenommen werden, als bis sämtliches Siliciummagnesium zersetzt ist, was man dadurch feststellt daß auf Zusatz von Salzsäure keine Gasentwicklung mehr stattfindet Da jede Spur Luft in der Flasche Gefahr bringen kann, verwende man zum Füllen frisch ausgekochtes und wieder kalt gewordenes Wasser Für alle Fälle setze man eine Schutzbrille auf und komme dem Apparat nicht unnötig nahe!

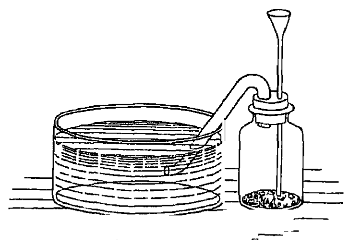


Fig 198
Darstellung von Siliciumwasserstoff

Verbindungen des Siliciums mit dem Fluor

Versuch 335 Ein gut ausgetrockneter Selterswasserkrug wird mit einem doppelt durchbohrten und paraffinierten Kork verschlossen und mit Trichter- und rechtwinklig gebogenem Gasableitungsrohr versehen (Fig 199) Man mischt dann 100 g feingepulvertes Calciumfluorid mit 40 g Quarzpulver (oder Infusorienerde, die auch aus Siliciumdioxyd besteht) und füllt das Gemisch in den Krug Dann gibt man nach und nach 500 ccm konzentrierte Schwefelsäure durch das Trichterrohr

zu und erhitzt auf dem Sandbad, bis eine mäßig starke Gasentwicklung stattfindet.

Das entweichende Gas bildet an der Luft Nebel. Es ist Siliciumfluorid, SiF_4. Wenn man einen mit Wasser befeuchteten Glasstab in den Gasstrom hält, überzieht er sich mit einer trüben Gallerte von Kieselsäure (vgl. S. 132). Wir wollen nun das Siliciumfluorid vollständig durch Wasser in Kieselsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure zersetzen. Dabei müssen wir nur Vorsorge treffen, daß das Gasableitungsrohr nicht durch die gallertartige Kieselsäure verstopft wird. Wir setzen deshalb mit einem Stückchen Kautschukschlauch einen kleinen Trichter von 2—3 cm Durchmesser an und sorgen dafür, daß im Innern des Schlauchs die Enden der beiden Glasröhren möglichst dicht aneinanderstoßen. Der Trichter taucht ½ cm tief in Quecksilber ein, das sich in einem Standzylinder befindet. Man hält den Trichter zweckmäßig durch ein Stativ in der richtigen Lage fest. Sollte der von dem Gas zu überwindende Quecksilberdruck so groß sein, daß die Schwefelsäure im Trichterrohr zu sehr steigt, so korkt man das Trichterrohr einfach zu. Der Standzylinder, der ungefähr 400—500 ccm fassen soll, wird mit etwa 250 ccm destilliertem Wasser gefüllt. Jede Gasblase, die aus dem Quecksilber in das Wasser tritt, bewirkt eine Abscheidung von Kieselsäure. Wenn der Inhalt des Zylinders zu einem halbflüssigen Brei geworden ist, unterbricht man den Versuch und filtriert von der Kieselsäure ab. Die Hauptmenge entfernt man mit dem Koliertuch, dann filtriert man noch einmal an der Saugpumpe. Das klare Filtrat ist eine Lösung von Kieselfluorwasserstoffsäure, $H_2[SiF_6]$ (siehe S. 132).

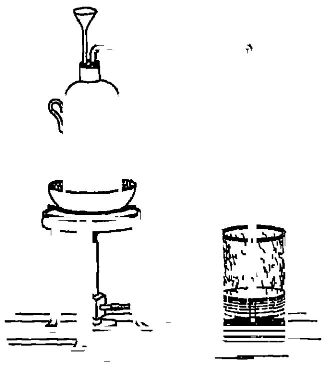


Fig. 199.
Darstellung von Kieselfluorwasserstoff.

Versuch 336. Wässerige Kieselfluorwasserstoffsäure wird mit Kalilauge möglichst genau neutralisiert. Man bereitet sich eine Lauge von mäßiger Konzentration und gibt sie — unter beständigem Umrühren — zu der Säure, bis der Neutralisationspunkt beinahe erreicht ist, was man durch Prüfen mit Lackmuspapier feststellt. Dann gießt man $^1/_{10}$ der beinahe neutralisierten Säure in ein anderes Gefäß und neutralisiert die restlichen $^9/_{10}$ vollständig. Sollte hierbei der Neutralisationspunkt überschritten, die Flüssigkeit also alkalisch werden, dann gibt man zur Korrektur wieder von der beiseite gestellten Säure zu. Es ist vorteilhaft, sobald man sich hart am Neutralisationspunkt befindet, nur sehr verdünnte Lauge in einzelnen Tropfen zuzusetzen.

In der neutralen Lösung entsteht ein bläulich schimmernder Niederschlag von Kaliumfluorosilicat (Kieselfluorkalium) $K_2[SiF_6]$. Man filtriert ihn mit der Saugpumpe ab, wäscht ihn mit wenig Wasser und trocknet ihn durch gelindes Erwärmen in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad.

Bor.

Versuch 337. In einem Reagenzglas aus schwer schmelzbarem Glas schichtet man etwas Borsesquioxyd (Borsäureanhydrid, siehe Vers. 339) mit fein geschnittenem und getrocknetem Natrium (Vorsicht! Siehe Vers. 355) übereinander. Dann erhitzt man bis zum Eintreten der Reaktion (Vorsicht! Schutzbrille!). Nach dem Erkalten wird das Glas zerschlagen und in Wasser geworfen (Vorsicht!). Es bleibt ein dunkles, grünlichgraues Pulver zurück, das elementares Bor ist. Man filtriert es ab, wäscht und trocknet es. — Da Borsäureanhydrid sehr hygroskopisch ist, darf zu diesem Versuch nur frisch bereitetes verwandt werden, am besten, solange es noch warm ist.

Versuch 338. 500 ccm Wasser werden in einem Becherglas zum Sieden erhitzt. Dann gibt man langsam unter Umrühren 125 g Borax (Natriumtetraborat) zu. In die filtrierte, noch heiße Lösung gießt man unter Umrühren so lange konzentrierte Salzsäure, bis blaues Lackmuspapier deutlich rot gefärbt wird. Dann läßt man erkalten. Es scheiden sich nach und nach schöne Krystallschuppen von Borsäure, H_3BO_3, ab. Man filtriert sie ab und wäscht sie so lange mit destilliertem Wasser, bis eine Prüfung mit Silbernitrat die Abwesenheit von Salzsäure in dem Waschwasser ergibt.

Versuch 339. Man erhitze etwas Borsäure in einem Schmelztiegel. Es entweicht Wasser, und die Säure geht in Metaborsäure über. Schließlich entsteht unter Verlust sämtlichen Wassers Borsäureanhydrid (Bortrioxyd, glasige Borsäure).

$$2\,H_3BO_3 = B_2O_3 + 3\,H_2O$$

In geschmolzenem Zustand ist das Borsäureanhydrid sehr zäh, in erkaltetem spröde und hart.

Versuch 340. Man biegt einen Platindraht zu einer kleinen Öse, indem man ihn um ein Streichholz wickelt. Dann erhitzt man die Öse im Bunsenbrenner zur Weißglut und taucht sie schnell in gepulverten Borax. Es backt an dem Draht etwas Borax an, der dann in der Bunsenflamme geschmolzen wird. Nach dem Erkalten erhält man eine völlig durchsichtige Perle aus Boraxglas. Manche ziehen es vor, die Perle statt in einer Öse am umgebogenen Draht entstehen zu lassen, an dem sie infolge der Adhäsion hängen bleibt. (Über die charakteristischen Färbungen der Boraxperle mit Metalloxyden vgl. S. 134.)

Versuch 341. 5 g Borsäure und 6 g krystallisiertes Natriumcarbonat werden in 15 ccm heißem Wasser gelöst. Es entweicht Kohlendioxyd, da die schwache Borsäure die noch schwächere Kohlensäure austreibt, und die Lösung enthält Natriumtetraborat, das beim Eindampfen in Krystallen erhalten werden kann.

Versuch 342. Bor und seine Verbindungen färben die Flamme — besonders am Rand — schön grün. Diese charakteristische Reaktion ist aber nur dann gut zu beobachten, wenn das Bor in einer möglichst flüchtigen Verbindung vorliegt. Am geeignetsten ist eine organische Verbindung, die beim Erhitzen von Borsäure mit Schwefelsäure und Alkohol entsteht. In einem kleinen Schmelztiegel übergießt man etwas Borax mit Alkohol und gibt einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zu (nicht zu viel, damit der Alkohol noch brennt!). Wenn man nun den Alkohol anzündet, erscheint die Flamme grün umsäumt, was sich besonders gut kurz vor dem Erlöschen und gegen einen dunklen Hintergrund beobachten läßt.

Versuche zum zehnten Vortrag.

(S. 136 bis S. 148.)

Räumliche Gesetzmäßigkeiten bei der chemischen Vereinigung von Gasen.

Versuch 343. Ein Funkeneudiometer von 100 ccm Inhalt wird mit einem weiten Glasmantel versehen, der mit durchbohrten Stopfen verschlossen ist. (Siehe Abb. S. 137.)

Durch die Bohrung des oberen Stopfens reicht ein gebogenes Glasrohr in den Mantel hinein, durch das Wasserdampf zugeleitet wird. Der Dampf entweicht durch eine im unteren Stopfen angebrachte Glasröhre. Das Eudiometerrohr wird ebenfalls von dem unteren Stopfen gehalten und endet dicht unterhalb des Dampfzuleitungsrohres. Die beiden Platindrähte werden durch dünne, isolierte Kupferdrähte, die zwischen Stopfen und Glaswand durchgeführt sind, mit einem kleinen Induktionsapparat (oder einer Leidener Flasche oder einer Elektrisiermaschine) verbunden. Zunächst füllt man das Eudiometerrohr völlig mit Quecksilber und stellt es umgekehrt in eine als pneumatische Wanne dienende Schale, die ebenfalls Quecksilber enthält. Dann füllt man das Rohr mit ungefähr 25—30 ccm (nicht mehr!!) elektrolytischem Knallgas (siehe Vers. 60) und leitet Wasserdampf in den Mantel. Das Eudiometer wird langsam auf 100° erwärmt, und infolgedessen dehnt sich das Knallgas aus. Wenn die Temperatur einen konstanten Wert angenommen hat, bleibt auch das Gasvolumen konstant; man markiert jetzt die Höhe des Quecksilbers durch einen auf

den äußeren Mantel aufgeschobenen Gummiring. Wir wollen annehmen, das abgesperrte Gasvolumen betrage gerade 30 ccm. Nun wird es durch den elektrischen Funken zur Explosion gebracht, während man fortgesetzt Dampf durch den äußeren Mantel leitet. Die Gase haben sich jetzt zu Wasser vereinigt, das aber in Gasform vorliegt, da ja die Temperatur 100° beträgt. Man wird finden, daß das Volumen des entstandenen Wasserdampfes nur noch 20 ccm, also $^2/_3$ des ursprünglichen beträgt, genau, wie es die Gleichung

$$\underset{2\ \text{Vol}}{2\,H_2} + \underset{1\ \text{Vol}}{O_2} = \underset{2\ \text{Vol}}{2\,H_2O}$$

verlangt. — Die Explosion des Knallgases ist bei der angegebenen Menge und der hohen Temperatur nur schwach. Immerhin aber kann es nichts schaden, die elektrische Zündung aus sicherer Entfernung vorzunehmen, da man ja nur die Drähte lang genug zu wählen braucht.

Versuch 344. Der Apparat des vorigen Versuchs (die Wasserdampf-Heizvorrichtung kann jetzt weggelassen werden) wird im Halbdunkel mit 10 ccm elektrolytisch dargestelltem Chlorknallgas gefüllt. Dann bringt man das Gasgemisch durch den elektrischen Funken zur Detonation (Vorsicht!). Das Volumen des entstandenen Salzsäuregases beträgt ebenfalls 10 ccm, denn

$$\underset{1\ \text{Vol}}{H_2} + \underset{1\ \text{Vol}}{Cl_2} = \underset{2\ \text{Vol}}{2\,HCl}$$

Eine schöne Illustration zu dem durch diese Versuche erläuterten Gesetz bietet übrigens auch Versuch 315.

Dampfdichte und Molekulargewicht

Versuch 345. Man stellt den Apparat nach Meyer (Abbildung S. 140) zusammen. In den Heizmantel bringt man etwas Wasser und erhitzt zum Sieden. Unterdes hat man die in $^1/_{10}$ ccm geteilte Mensur mit der pneumatischen Wanne bereitgestellt. In einem der beigegebenen kleinen Gläschen wiegt man eine kleine Menge einer leicht verdampfenden Substanz (z. B. Äther oder Schwefelkohlenstoff) ab und läßt das Gläschen in das Rohr B fallen, das sofort mit einem gut passenden Kork verschlossen wird. Die Substanz verdampft in dem durch den umgebenden Wasserdampf erhitzten Rohr und treibt ein entsprechendes Volumen Luft in die Mensur C.

Man senkt die Mensur so tief in das Wasser ein, daß es innen und außen gleich hoch steht, und liest das Volumen der verdrängten Luft ab. Es betrage v ccm. Dann ist, wenn b der Barometerstand in mm, die Tension des Wasserdampfs (S. 297) und t die Zimmertemperatur

ist, das Gewicht p eines dem verdrängten Luftvolumen gleichen Volumens Wasserstoff

$$p = \frac{v \cdot (b - c) \cdot 273 \cdot 0{,}00009}{760 \cdot (273 + t)}\ g$$ [1])

Das nach dieser Formel berechnete Gewicht p des Wasserstoffvolumens sei a Gramm. Dann findet man die auf Wasserstoff bezogene Dampfdichte δ, indem man das Gewicht w der verdampften Substanz durch a dividiert

$$\delta = \frac{w}{a}$$

Folglich ist das Molekulargewicht M

$$M = \frac{w \cdot 2}{a}$$ (siehe S. 141)

Versuch 346. Ein Glaszylinder wird mit einem Stück tierischer Blase zugebunden, mit einer mäßig starken Traubenzuckerlösung gefüllt und mit einem durchbohrten Kork verschlossen, durch den eine lange Glasröhre führt, die bis in die Zuckerlösung reicht. Diese Vorrichtung senkt man in eine Wanne mit Wasser und laßt den Apparat einige Tage stehen (Abbild. S. 142). Man wird finden, daß die Flüssigkeit von dem osmotischen Druck in der Röhre in die Hohe gepreßt wird.

Spektralanalyse

Eigentliche spektralanalytische Versuche erfordern kostspielige Apparate, so daß wir auf diese Experimente verzichten müssen und uns hier nur mit den Flammenfarbungen beschaftigen können.

Versuch 347. Man bringe nacheinander eine Spur folgender Lösungen an der Öse eines jedesmal gut ausgeglühten Platindrahtes in die Bunsenflamme: Kaliumchlorid (violett), Lithiumchlorid oder in Salzsaure gelöstes Lithiumcarbonat (carminrot), Bariumchlorid (grün), Calciumchlorid (ziegelrot), Kupfersulfat (blau), Natriumchlorid (gelb). Die hinter den einzelnen Substanzen angegebenen Farben bezeichnen die Farbung, die sie der Bunsenflamme erteilen. Nach jedem einzelnen Versuch muß der Platindraht durch Befeuchten mit konzentrierter Salzsaure und Ausgluhen in der Bunsenflamme gut gereinigt werden.

Versuch 348. Man mische 1 g Kaliumchlorid mit $^1/_{10}$ g Natriumchlorid, löse in wenig warmem Wasser und untersuche die Losung in der Bunsenflamme. Trotz der verschwindend geringen Menge von Natriumchlorid bemerkt man nur Gelb, da das violette Kalilicht vollkommen überstrahlt wird. Nun betrachte man die Flamme durch

[1]) 0,00009 g ist das Gewicht eines Kubikzentimeters Wasserstoff unter Normalbedingungen.

ein Stück blaues Kobaltglas. Die violette Kaliumflamme ist jetzt deutlich zu sehen, denn das Natriumgelb wird von dem blauen Glas völlig absorbiert. Dies ist ein schöner Nachweis des Kaliums neben Natrium. Wenn man eine kaliumfreie Natriumflamme durch Kobaltglas betrachtet, sieht man überhaupt nichts.

Struktur und Eigenschaften der Flamme. — Theorie der leuchtenden Flammen.

Da diese Fragen eigentlich mehr physikalischer als chemischer Natur sind, wurden sie im ersten Teil übergangen. Etwas Bekanntschaft mit diesem Gebiet ist aber für den Chemiker von großer Wichtigkeit, und deshalb wollen wir ihm hier einige Versuche widmen.

Bei der Betrachtung einer Kerzenflamme fällt auf, daß sie kein einheitliches Ganzes ist, sondern aus mehreren Teilen besteht. In

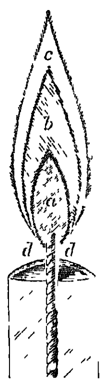
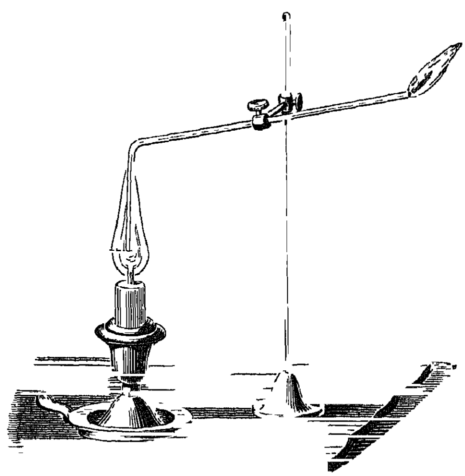


Fig. 200. Zonen einer Kerzenflamme.


Fig. 201. Untersuchung einer Kerzenflamme.

dem inneren, dunkeln Teil a (Fig. 200), befindet sich das durch die Hitze in Gasform übergeführte Brennmaterial. Da in diese innere Zone kein Luftsauerstoff gelangen kann, findet hier keine Verbrennung statt. Es folgt nun eine Schicht b, in der wenig Luftsauerstoff zutritt und in der die Verbrennung deshalb unvollkommen verläuft. Der Wasserstoff verbrennt, während Kohlenstoff in Form kleinster Teilchen vorhanden ist, die durch die Hitze zum Glühen gebracht werden und helles Licht ausstrahlen. Dies ist der eigentliche leuchtende Teil der Flamme. Im äußeren Saum c, wo der Luftsauerstoff am ungehindertsten zutritt, verbrennt auch noch der Kohlenstoff. Dieser Teil der Flamme ist

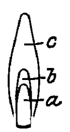
farblos und hat die höchste Temperatur. Ein Versuch soll uns von dem eben Gesagten überzeugen.

Versuch 349. In den dunkelen Kern einer Kerzenflamme halte man eine kleine gebogene Glasröhre (Fig. 201).

Man kann die brennbaren Gase auf diese Weise ableiten und sie an dem anderen Ende der Glasröhre anzünden. In den leuchtenden Teil halte man einen kalten Porzellanscherben. Der glühende Kohlenstoff schlägt sich als Ruß nieder. Schließlich stellt man noch fest, daß man weder in dem dunkeln Kern noch in der äußeren Hülle einen Rußbeschlag erhält.

Versuch 350. Aus dem vorigen Versuch geht hervor, daß eine Flamme nur dann leuchten kann, wenn sie festen Kohlenstoff enthält. So erklärt es sich, daß die Wasserstoffflamme n i c h t leuchtet, während die Methanflamme leuchtet. Um auch die Wasserstoffflamme dazu zu bringen, Licht auszustrahlen, hat man nur nötig, ihr eine flüchtige kohlenstoffhaltige Verbindung beizumischen. Man lasse durch Chlorcalcium getrocknetes Wasserstoffgas aus einer zur Spitze ausgezogenen Glasröhre ausströmen und zünde es an (Vorsicht! Siehe S. 21). Die Flamme ist farblos. Nun unterbricht man den Versuch, schaltet in die Gasleitung ein U-Rohr ein, das mit Benzol getränkte Watte enthält, und zündet wieder an. Die Flamme leuchtet jetzt hell. — Auch in der Praxis werden verschiedene kohlenstoffarme und deshalb nur schwaches Licht gebende Leuchtgassorten mit kohlenstoffhaltigen Verbindungen angereichert. Man nennt das „Karburieren" des Leuchtgases.

Versuch 351. Wenn wir einer leuchtenden Flamme so viel Sauerstoff zuführen, daß der Kohlenstoff, anstatt nur glühend zu werden, verbrennt, so wird die Flamme nicht leuchtend. Man halte bei einem Bunsenbrenner die seitlichen Luftlöcher zu, die Flamme wird sofort hell leuchtend. Gibt man die Sauerstoffzufuhr frei, so wird sie wieder nicht leuchtend und viel heißer als die leuchtende, da bei ihr zu der Verbrennungswärme des Wasserstoffs auch noch die des Kohlenstoffs kommt. Auf dieser gesteigerten Heizwirkung beruht der praktische Wert des Bunsenbrenners.



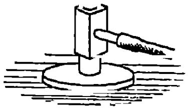


Fig 202
Zonen der
Bunsenflamme

Versuch 352. Auch bei der nichtleuchtenden Bunsenflamme lassen sich verschiedene Teile unterscheiden (Fig. 202).

a ist kaum leuchtend, enthält noch viel unverbranntes Gas und hat die niedrigste Temperatur. Man kann ein Streichholz hineinhalten, ohne daß es anbrennt.

b leuchtet bläulich und hat etwas höhere Temperatur. Da auch hier noch viel unverbranntes Leuchtgas vorhanden ist, wirkt dieser Teil der Flamme infolge des hohen Wasserstoffgehalts des Leuchtgases auf viele Körper reduzierend (siehe S. 162). Er heißt deshalb auch Reduktionsflamme.

c leuchtet wieder schwach und hat die höchste Temperatur. Der hier reichlich vorhandene Luftsauerstoff wirkt oxydierend, daher nennt man diesen Teil Oxydationsflamme. —

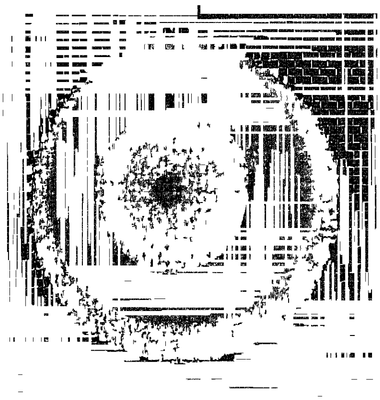


Fig. 203.
Querschnitt einer Bunsenflamme.

Sehr schön lassen sich die verschiedenen Temperaturen innerhalb der Bunsenflamme folgendermaßen veranschaulichen. Eine Asbestscheibe wird vollständig berußt. Dann legt man sie auf einen niedrigen Dreifuß und läßt eine halbe Stunde lang eine Bunsenflamme gegen sie brennen. Die Scheibe bildet also gewissermaßen einen Querschnitt, der in halber Höhe durch die Flamme gelegt ist. An den Stellen mit sehr hoher Temperatur verbrennt der Ruß völlig, an der dem Teil b entsprechenden weniger und in der Mitte bei c gar nicht. Man erhält also schließlich einen Rußfleck, der von einem halbdunkeln und einem hellen Ring umgeben wird, wie es die Abbildung 203 zeigt.

Versuch 353. Damit ein Körper mit Flamme verbrennen kann, muß er erst auf eine bestimmte Temperatur, die Entflammungstemperatur, erhitzt werden. Erreicht die Temperatur diese Höhe nicht, so findet auch keine Entzündung statt.

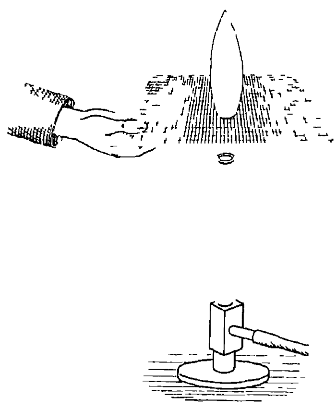


Fig. 204.
Wirkung eines Drahtnetzes auf eine Flamme.

Man halte 5 cm über einen Bunsenbrenner ein engmaschiges Drahtnetz und zünde das Gas oberhalb des Netzes an. Die Flamme schlägt nicht durch das Netz durch, weil die Wärme durch das gut leitende Metall so verteilt wird, daß die Entzündungstemperatur unter

halb des Netzes nicht erreicht werden kann (Fig 204) Eine mit einem dichten Drahtnetz umgebene Flamme kann deshalb sogar in explosiven Gasgemengen ohne Gefahr brennen, da sich die Entzundung ja nicht nach außen fortpflanzt (Davysche Sicherheitslampe zum Gebrauch in Kohlengruben.)

Versuche zum elften Vortrag.

(S 148 bis S 168.)

Natrium

Versuch 354. Ein erbsengroßes Stück Natrium wird zwischen Filtrierpapier schnell von anhangendem Petroleum befreit und dann in eine Schussel mit Wasser geworfen Das Metall fahrt zischend auf der Oberflache des Wassers umher und schmilzt zu einer silberglanzenden Kugel Schließlich bleibt geschmolzenes Natriumhydroxyd zurück, das einige Sekunden im Leidenfrostschen Zustand verharrt, nach genügender Abkuhlung mit dem Wasser in Beruhrung kommt und zerspringt (Schutzbrille!). In der Schüssel befindet sich jetzt verdunnte Natronlauge.

Versuch 355. In eine Schussel mit Wasser wirft man einen Schnitzel Filtrierpapier und darauf ein Stuckchen abgetrocknetes Natrium Da das Metall nun in der Bewegung gehindert ist, wird die Reaktionswarme nicht verteilt, sondern sie steigt so hoch an, daß sich der freiwerdende Wasserstoff entzündet und mit gelber Flamme verbrennt.

$$\text{I. } 2\,Na + 2\,H_2O = 2\,NaOH + H_2$$
$$\text{II. } 2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O$$

Wegen der großen Verwandtschaft des Natriums zum Sauerstoff darf es nur unter Petroleum aufbewahrt und zerkleinert werden Vor seiner Verwendung ist es aber stets gut von Petroleum zu befreien. Wenn man zu große und schlecht abgetrocknete Natriumstucke auf Wasser wirft, kann infolge der starken Wasserstoffentwicklung eine Knallgas- und durch die erzeugte Hitze eine Petroleumexplosion eintreten. Das gleiche gilt auch für Kalium Daß man diese Metalle niemals mit feuchten Fingern anfassen oder sie mit Feuchtigkeit in Beruhrung bringen darf, ist nach dem Vorhergegangenen selbstverstandlich Am besten vermeidet man das Anfassen mit den Fingern, wenn es nur irgend geht, uberhaupt.

Versuch 356. 10 g Natriumcarbonat werden in Wasser gelöst und zum Sieden erhitzt Dann tragt man, unter bestandigem Umruhren, 15 g frisch gelöschten Kalk (Calciumhydroxyd) nach und nach ein, erhitzt noch 5 Minuten zum Sieden und laßt kalt werden Man gießt die Flüssigkeit von dem weißen Niederschlag, der sich inzwischen

gebildet und zu Boden gesetzt hat, ab. Eine Probe der Flussigkeit wird mit verdunnter Schwefelsaure versetzt, da sie nicht aufbraust, enthalt sie also kein Carbonat mehr. Dagegen braust jetzt der Niederschlag beim Übergießen mit Saure auf, woraus hervorgeht, daß folgende Umsetzung stattgefunden hat

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = 2\,NaOH + CaCO_3$$

Die Flussigkeit, die wir erhielten, ist also Natronlauge. Wenn wir sie verdampfen, konnen wir das Natriumhydroxyd in fester Form erhalten.

Versuch 357. Alle Natriumsalze lassen sich durch Neutralisation von Natronlauge mit den betreffenden Sauren oder durch Auflosen von Natriumcarbonat in ihnen darstellen, so daß dies nicht jedesmal besonders bemerkt zu werden braucht. —

Auch fur die Salze der ubrigen Metalle gilt im allgemeinen das gleiche. Sie sind stets durch Losen der Hydroxyde, Oxyde oder Carbonate in den betreffenden Sauren zu erhalten. — Man lost so lange Natriumcarbonat in verdunnter Schwefelsaure, bis kein Kohlendioxyd mehr entweicht. Die filtrierte Losung wird bis zum Beginn der Bildung des Salzhautchens eingedampft und zur Krystallisation hingestellt. Man erhalt Krystalle von Natriumsulfat (Glaubersalz).

$$Na_2CO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + CO_2 + H_2O$$

Versuch 358. Die Gewinnung des Natriumcarbonats nach dem Ammoniak-Sodaprozeß (siehe S. 154) zeigt folgender schone Versuch.

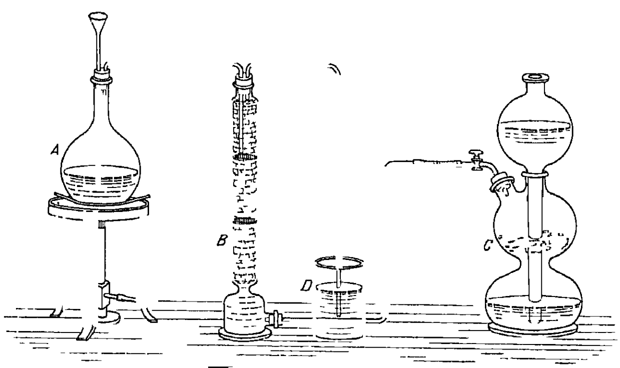


Fig. 205.
Demonstration des Ammoniaksodaprozesses.

Ein Absorptionsturm B (Fig. 205) ist durch zwei engmaschige Drahtnetze in drei Teile geteilt. Der Turm steht mit zwei Gasentwicklungsapparaten in Verbindung. A liefert durch Erhitzen von Ammoniakflussigkeit gasformiges Ammoniak, und in C wird Kohlendioxyd hergestellt. Ein

rechtwinklig gebogenes und in ein Becherglas mit Kochsalzlösung D eintauchendes Rohr wirkt als Sicherheitsrohr. Der Turm wird vollständig mit kalt gesättigter Kochsalzlösung gefüllt und die beiden Gasentwicklungsapparate in Gang gesetzt (das Ammoniakzuleitungsrohr soll bis fast auf das obere Drahtsieb reichen). Zunächst bildet das im Turm aufsteigende Kohlendioxyd mit dem zugeleiteten Ammoniak Ammoniumdicarbonat. Dieses setzt sich mit der Kochsalzlösung in Natriumdicarbonat und Ammoniumchlorid um. Das Ammoniumchlorid bleibt in der Lösung, während das Natriumdicarbonat als weißer Niederschlag ausfällt und auf den Drahtnetzen liegen bleibt. Durch Erhitzen kann man es dann leicht in Natriumcarbonat überführen.

Versuch 359. Krystallisierte Soda wird in einer Abdampfschale erhitzt. Schon bei niedriger Temperatur beginnen die Krystalle zu schmelzen. Nach und nach wird alles Krystallwasser abgegeben, und es bleibt ein weißes Pulver zurück, das aus wasserfreiem Natriumcarbonat besteht (kalzinierte Soda). Die wasserhaltigen Krystalle geben schon beim Liegen an der Luft 9 Teile ihres Krystallwassers ab und verwittern, indem sie zu einem weißen Pulver zerfallen:

$$\underbrace{Na_2CO_3 + 10\,H_2O} = \underbrace{Na_2CO_3 + H_2O} + 9\,H_2O$$

Über weitere Verbindungen des Natriums vgl. Versuche 213, 221, 236—238.

Kalium

Versuch 360. Ein erbsengroßes, gut abgetrocknetes Stück Kalium wird in eine Schüssel mit Wasser geworfen. Die Reaktionswärme ist so groß, daß sich der entstehende Wasserstoff sofort entzündet (Schutzbrille!).

Daß die Metalle Kalium und Natrium infolge ihrer großen Affinität zum Sauerstoff energisch reduzierende Eigenschaften besitzen, haben wir schon verschiedenfach gesehen (Versuche 328, 337). — Kaliumhydroxyd wird auf die gleiche Weise erhalten wie Natriumhydroxyd (Vers. 356).

Versuch 361. Man löst 10 g Kaliumcarbonat in etwa der doppelten Menge heißen Wassers und neutralisiert unter beständigem Umrühren mit Salpetersäure, dann erhitzt man 5 Minuten zum Sieden, filtriert und läßt erkalten. Es scheiden sich Krystalle von Kaliumnitrat, KNO_3, aus (Kalisalpeter).

Versuch 362. Salpeter gibt leicht Sauerstoff ab und wirkt deshalb oxydierend. Man schmelze in einem Porzellantiegel etwas Salpeter und streue Eisenpulver in die Schmelze. Unter Erglühen wird das Eisen oxydiert.

Versuch 363. Man wirft einen kleinen Salpeterkrystall auf ein Stück glühende Holzkohle. Der Salpeter verpufft, indem er plötzlich Sauerstoff abgibt und die Kohle zu Kohlendioxyd oxydiert.

Versuch 364. Auf der die Verbrennung fördernden Wirkung des Salpeters beruht seine Verwendung zur Herstellung des Schießpulvers. Salpeter, Schwefel und Holzkohle werden für sich im Mörser möglichst fein pulverisiert. Dann mischt man 12 g Salpeter mit 2 g Holzkohle und 2 g Schwefelblumen. Dies ist das „Mehlpulver". Man schütte eine Messerspitze der Mischung auf ein Blech und entzünde sie. Es erfolgt eine heftige Verpuffung. Im großen wird das Pulvergemisch (der „Satz", wie der technische Ausdruck heißt) mit Wasser zu einem Teig geknetet, getrocknet und in — je nach dem Zweck, dem das fertige Produkt dienen soll, verschieden große — Körner zerteilt, diese werden dann noch in großen Trommeln, die Kupferkugeln enthalten, poliert.

Versuch 365. Eine tubulierte Glasglocke von 1 Liter Inhalt wird mit einem einfach durchbohrten Kork verschlossen. Durch die Bohrung führt ein Glasstab, an dem die später zu beschreibende Patrone mit Siegellack befestigt wird (Fig. 206). Zwischen Stopfen und Glaswand ist noch die schon mehrfach benutzte elektrische Zündvorrichtung befestigt, mit der ein quer durch den Flaschenhals gespannter Platindraht zum Glühen gebracht werden kann. Man stellt sich nun eine 20 mm lange Papierhülse von 8—10 mm Durchmesser her, indem man einen 2 cm breiten Papierstreifen mehrmals um einen Bleistift wickelt und die einzelnen Papierlagen aufeinanderklebt. Dann pinselt man die Hülse noch innen und außen mit Wasserglas aus, um sie unverbrennlich zu machen, und läßt sie trocknen. Unterdes knetet man aus Mehlpulver und Alkohol einen Teig, stopft die Patrone damit voll und befestigt sie nach dem Trocknen mit einem Tropfen Siegellack an dem Glasstab. Nun taucht man die so vorbereitete Glocke in die pneumatische Wanne und senkt sie so tief ein, daß sie bis hart unter den Platindraht mit Wasser gefüllt wird. Dann setzt man den Stopfen fest auf und stellt den Apparat auf die Brücke der pneumatischen Wanne. Jetzt wird der Glasstab mit der Patrone so tief heruntergelassen, daß der trockne Pulverteig auf dem Platindraht aufsitzt, und dieser mit der parallel geschalteten Batterie zum Glühen gebracht. Das Pulver entzündet sich und brennt unter Funkensprühen ruhig ab, während fast die

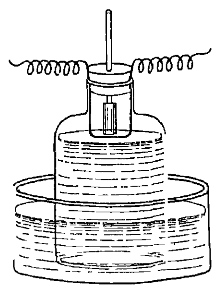


Fig. 206. Untersuchung der gasförmigen Verbrennungsprodukte des Schießpulvers.

ganze Glocke mit den Verbrennungsgasen gefüllt wird. Man sieht so deutlich, welchen ungeheuren Raum die Verbrennungsprodukte im Vergleich zu dem Volumen des angewandten Schießpulvers einnehmen. Dazu kommt noch, daß jedes Gas mit jedem Grad Temperaturerhöhung um $^1/_{273}$ seines Volumens ausgedehnt wird. Da bei der Verbrennung des Schießpulvers sehr hohe Temperaturen entstehen, machen uns diese Tatsachen seine Treib- und Sprengwirkungen begreiflich.

Versuch 366. Die in der Glocke enthaltenen Gase werden durch ein an Stelle des Glasstabs eingesetztes Gasableitungsrohr in eine zweite pneumatische Wanne geleitet und dort in Zylindern aufgefangen. Der Inhalt eines Zylinders wird mit Kalkwasser geprüft. Die entstehende Trübung beweist das Vorhandensein von Kohlendioxyd, entstanden durch die Verbrennung der Holzkohle. In einem zweiten Zylinder wird das Kohlendioxyd durch Schütteln mit einer entsprechenden Menge ($^1/_{10}$ des Gasvolumens) starker Kali- oder Natronlauge absorbiert. Man bringe den Zylinder dann in eine pneumatische Wanne und ziehe die ihn bedeckende Glasplatte weg. Die Flüssigkeit steigt um so viel, als Kohlendioxyd absorbiert wurde. Das nun noch übrigbleibende Gas prüft man mit einem brennenden Span. Er erlischt, da es reiner Stickstoff ist, der aus dem Salpeter herrührt.

Versuch 367. Man verbrenne etwas Mehlpulver auf einem Stück Eisenblech und bringe eine Spur der festen Verbrennungsrückstände an die Öse eines Platindrahts. Nachdem man sie mit einem Tropfen verdünnter Salzsäure befeuchtet hat, hält man sie in die Bunsenflamme. Vielleicht schon mit bloßem Auge, sicher aber bei der Beobachtung mit dem Kobaltglas (Vers. 348) wird man deutlich die violette Kaliumflamme bemerken. Das Kalium des Salpeters ist also in den Rückständen geblieben.

Versuch 368. Aus zwei Reagenzgläsern, einem Glasrohr und Korken stellt man sich den durch die Abbildung 207 wiedergegebenen Apparat zusammen.

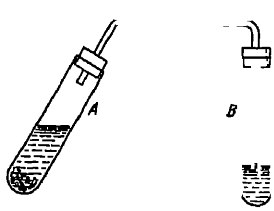


Fig. 207. Apparat zum Nachweis von Kohlendioxyd.

In das Reagenzglas A bringt man etwa 1 g der Verbrennungsrückstände, in B 3 ccm Kalkwasser. Das Glasrohr endigt dicht über der Oberfläche des Kalkwassers. Der Stopfen von B hat am Rande einen Einschnitt, um den Gasen das Entweichen zu gestatten. Nun gießt man A halb voll verdünnte Salzsäure. Unter gelindem Erwärmen treibt man die sich entwickelnden Gase nach B, wo durch die Trübung des Kalkwassers das Vorhandensein von Kohlendioxyd in den Ver-

brennungsrückständen nachgewiesen wird. Da das einzige elektropositive Element, an das es gebunden sein kann, Kalium ist — denn welches Metall sollte sonst in die Verbrennungsrückstände kommen? — haben wir hiermit festgestellt, daß in ihnen Kaliumcarbonat enthalten ist.

Versuch 369. Ein anderer Teil der Verbrennungsrückstände wird mit Wasser ausgekocht und die filtrierte Lösung mit Bariumchlorid geprüft. Das Entstehen eines weißen, in Säuren unlöslichen Niederschlags zeigt die Gegenwart des — SO_4''-Ions an. Zusammen mit unseren bereits gesammelten Erfahrungen ergibt dies das Vorhandensein von Kaliumsulfat. Ein Teil des Schwefels wird also bei der Explosion zu Schwefelsäure oxydiert.

Versuch 370. Eine mit Ammoniak blank geputzte Silbermünze wird mit einem Tropfen Wasser befeuchtet. Dann erhitzt man einige in einer Platindrahtöse befestigte Teilchen von Verbrennungsrückständen in der Bunsenflamme und drückt sie rasch auf die feuchte Silbermünze. Es entsteht ein schwarzer Fleck von Schwefelsilber (siehe S. 163), wodurch das Vorhandensein von Kaliumsulfid in der untersuchten Substanz erwiesen ist. Wir haben also jetzt festgestellt, daß das Schießpulver hauptsächlich verbrennt zu Kohlendioxyd, Stickstoff, Kaliumcarbonat, Kaliumsulfat und Kaliumsulfid. Dies läßt sich nach Erdmann wiedergeben durch die Gleichungen

$$4\,KNO_3 + 5\,C = 2\,K_2CO_3 + 3\,CO_2 + 2\,N_2$$
$$2\,KNO_3 + C + S = K_2SO_4 + CO_2 + N_2$$
$$2\,KNO_3 + 3\,C + 2\,S = K_2S_2 + 3\,CO_2 + N_2$$

* **Versuch 371.** Um sich einen ungefähren Begriff von der Gewalt einer Pulverexplosion zu machen, formt man sich eine zylindrische Hülse (siehe Vers. 365) aus Pergamentpapier, 3 cm lang und 1 cm lichte Weite. Sie wird beiderseits mit Korken verschlossen, die noch mit Schnur festgebunden werden. Der eine Kork hat zwei feine Löcher, durch die die Drähte der elektrischen Zündvorrichtung gehen (Fig. 208). Die Patrone wird mit höchstens (!) 3 g feinem Jagdpulver gefüllt, fest verschlossen und gut mit Talg eingefettet, um sie wasserdicht zu machen. Dann geht man ins Freie, füllt einen großen eisernen Mörser mit Wasser, legt die Patrone hinein und zündet sie aus mindestens 20 m Entfernung elektrisch. Unter dumpfem Knall wird das Wasser hoch empor geschleudert. Dies gibt ein anschauliches Bild von der Wirkung einer Mine, jedoch darf dieser Versuch nur mit der größten

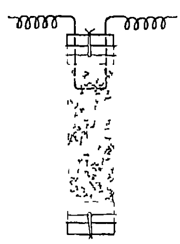


Fig. 208
Pulvermine.

Vorsicht und im Beisein einer erwachsenen zweiten Person ausgeführt werden

Versuch 372. Ein Gemenge aus 3 g trocknem Salpeter, 1 g entwässerter Pottasche und 1 g Schwefelblumen ist das sogenannte Knallpulver Man lege ein Eisenblech auf einen Dreifuß, schütte eine Messerspitze voll Knallpulver darauf und erhitze es vorsichtig mit der Bunsenflamme Es schmilzt erst und explodiert dann mit betäubenden Knall. Häufig wird durch die Gewalt der Explosion das Blech eingebogen (Vorsicht! Schutzbrille! Nicht unnötig nahe hingehen!)

Versuch 373. 3 Teile Salpeter, mit einem Teil Schwefel und einem Teil Sägemehl gemischt, ist der „Baumésche Schnellfluß" Die Mischung brennt so schnell ab, daß man den Versuch in einer Nußschale vornehmen kann Sie verkohlt kaum Trotzdem schmilzt eine Silbermünze, die man vor der Entzündung in die Mischung gedrückt hat, da sich leicht schmelzendes Schwefelmetall bildet —

Mischungen aus Schwefel, Salpeter, Holzkohle und chlorsaurem Kalium bilden die Grundlage der „bengalischen Feuer" Durch verschiedene Zusätze erzielt man verschieden gefärbte Flammen Man nimmt z B für

Rot	1 Holzkohle [1]), 2 Antimon, 5 Schwefelblumen, 20 Strontiumnitrat, 3 chlorsaures Kalium
Grün	1 Schwefelantimon, 6 Schwefelblumen, 26 Bariumnitrat, 2 chlorsaures Kalium
Gelb	16 Schwefelblumen, 1 Holzkohle, 4 Schwefelantimon, 48 Natriumnitrat
Blau	2 Schwefel, 3 Bergblau, 5 chlorsaures Kalium
Violett:	1 Holzkohle, 30 Kaliumnitrat, 20 Schwefelblumen, 20 Kreide, 26 chlorsaures Kalium
Weiß:	8 Salpeter, 2 Schwefelblumen, 3 Schwefelantimon, 3 Mennige.

Chlorsaures Kalium muß immer zuletzt zugegeben werden und darf nur durch Umrühren mit dem Finger oder mit einer Federfahne mit den übrigen Substanzen vermischt werden (Vgl Vers 140)

Versuch 374. Kalilauge wird mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, worauf man filtriert, eindampft und zur Krystallisation hinstellt Man erhält sechsseitige Krystalle von Kaliumsulfat, K_2SO_4, die sich durch ihre bedeutende Härte auszeichnen

Versuch 375. Man mißt 100 ccm verdünnte Schwefelsäure ab und neutralisiert 50 ccm davon mit Kalilauge Dann gibt man die restlichen

[1]) Die bei den einzelnen Stoffen stehenden Zahlen bedeuten Teile

50 ccm Schwefelsäure zu, filtriert, dampft ein und läßt auskrystallisieren. Man erhält Krystallblättchen von saurem Kaliumsulfat, $KHSO_4$.

Versuch 376. Man löse 1 g Kaliumchlorid oder Kaliumnitrat in 10 ccm Wasser und versetze wenige Tropfen der Lösung auf einem Uhrglas mit 2 Tropfen Platinchlorwasserstoffsäure (siehe S. 236). Je nach der Konzentration entsteht gleich oder beim Reiben mit einem Glasstab ein hellgelber Niederschlag, der sich unter dem Mikroskop als aus kleinen Oktaedern bestehend erweist. Es ist Kaliumplatinchlorid, $K_2[PtCl_6]$.

$$2\,KCl + H_2[PtCl_6] = K_2[PtCl_6] + 2\,HCl$$

Diese Reaktion auf das Kalium-Ion K˙ ist sehr empfindlich, wenn man nur neutrale oder schwach saure Lösungen zur Untersuchung verwendet. Verdünnte Lösungen konzentriert man zweckmäßig vorher durch entsprechendes Eindampfen.

Versuch 377. Die zum vorigen Versuch verwandte Kaliumchloridlösung wird in einem Reagenzglas mit einigen Tropfen Überchlorsäure versetzt. Es entsteht ein weißlich-durchscheinender, krystallinischer Niederschlag des schwerlöslichen Kaliumperchlorates, $KClO_4$. — Die beiden letzten Versuche kann man auch mit einer Lösung anstellen, die man erhält, wenn man die Verbrennungsrückstände des Schießpulvers (Vers. 367) mit wenig Wasser auskocht, die Flüssigkeit filtriert, auf die Hälfte ihres Volumens eindampft und mit verdünnter Salzsäure schwach ansäuert. Etwa ausgeschiedener Schwefel müßte noch einmal abfiltriert werden.

Über die Darstellung des Kaliumjodids und Kaliumchlorates siehe Versuche 161 und 139.

Lithium

Versuch 378. 20 g Lithiumchlorid werden gepulvert und mit 5 g Ammoniumchlorid zusammengerieben. Dies muß schnell vorgenommen werden, da Lithiumchlorid sehr hygroskopisch ist. Das Gemisch wird in einer Abdampfschale geschmolzen. In die Masse taucht eine Tonpfeife, durch die man einen blanken Eisendraht gesteckt hat (Fig. 209.).

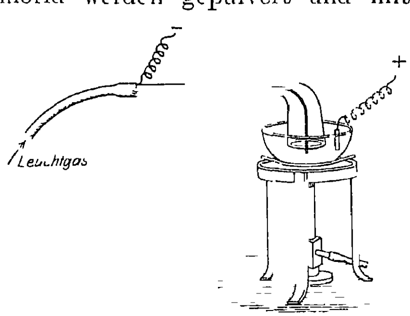


Fig. 209.
Darstellung von Lithiummetall.

Damit sich das gebildete Lithium nicht oxydiert, verbindet man die Tonpfeife mit der Gasleitung und füllt sie mit Leuchtgas. Als positive Elektrode dient ein Kohlenstäbchen, der Eisendraht wird mit dem negativen Pol

einer hintereinander geschalteten Akkumulatorenbatterie von 2—3 Zellen verbunden. Nach einigen Minuten unterbricht man den Strom und wird den Eisendraht mit einer Schicht Lithiummetall bedeckt finden, das man ablösen und unter Petroleum aufbewahren kann.

Versuch 379. Eine Lösung von Lithiumchlorid wird mit einigen Tropfen Phosphorsäure und Natronlauge versetzt. Es entsteht ein weißer, krystallinischer Niederschlag von Lithiumphosphat, Li_3PO_4. Er ist in Wasser kaum löslich, während die Alkaliphosphate sehr leicht in Wasser löslich sind. Durch dieses abweichende Verhalten nähert sich also das Lithium bereits den Erdalkalimetallen, für die die Unlöslichkeit ihrer Phosphate charakteristisch ist.

Über die Färbung, die Lithiumsalze der Bunsenflamme erteilen, siehe Versuch 347.

Rubidium und Cäsium.

Sehr merkwürdig ist die Tatsache, daß die Löslichkeit der einfachen Salze vom Kalium bis Cäsium zu-, die der komplexen, wie der Alaune (siehe S. 188) und Chloroplatinate dagegen abnimmt. Es lösen:

100 g Wasser von 7° an Chloriden des
Kaliums etwa 30 g,
Rubidiums etwa 83 g,
Cäsiums unbegrenzte Mengen.

Dagegen lösen 100 g Wasser von mittlerer Temperatur:
Kaliumplatinchlorid 0,9 g,
Rubidiumplatinchlorid 0,15 g,
Cäsiumplatinchlorid 0,05 g.

Dieses Verhalten kann zur Trennung der Alkalimetalle benutzt werden.

Ammonium.

Die meisten Versuche mit Ammoniumverbindungen sind schon früher besprochen worden. Es bleibt hier nur einiges nachzutragen:

Versuch 380. Ammoniumchlorid dissoziiert beim Erhitzen zum Teil in Ammoniak und Salzsäure. Da die Salzsäuremoleküle durch einen Wattepfropfen langsamer diffundieren als die Ammoniakmoleküle, läßt sich die Dissoziation auf folgende Art zeigen.

Durch das kurze Rohr a (Fig. 210) wird mit der Wasserluftpumpe ein schwacher Luftstrom getrieben. Nachdem er durch einen Wattepfropfen getrocknet ist, teilt er sich und gelangt durch die beiden Röhren von beiden Seiten in das Rohr d und von da in die angesetzten Röhrchen b und c. Diese enthalten je einen Streifen feuchtes Lackmus-

papier, b einen roten, c einen blauen In d befindet sich ein Wattepfropf, hinter dem etwas Ammoniumchlorid liegt Erhitzt man es nun mit dem Bunsenbrenner, während ein schwacher Luftstrom den Apparat passiert, so dissoziiert es in Ammoniak und Salzsäure Das Ammoniak diffundiert rasch durch den Wattepfropfen und wird durch den Luftstrom nach b getrieben, wo es das Lackmuspapier blaut, während die Salzsäure in d zurückbleibt, nach c getrieben wird und dort den blauen Streifen rötet

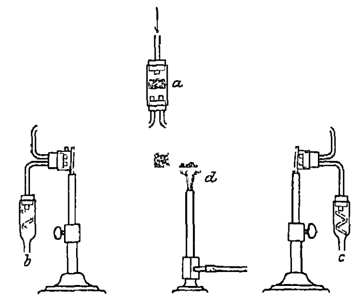


Fig 210
Dissoziation des Ammoniumchlorids

Versuch 381. 1 g Ammoniumchlorid wird in einem Schmelztiegel unter dem Abzug erhitzt Das Salz verflüchtigt sich in Gestalt eines dichten weißen Rauches, ohne einen Rückstand zu hinterlassen — Gegenüber Platinchlorwasserstoffsäure verhält sich das Ion NH_4 genau wie K Auch die Ammoniumsalze geben einen gelben, krystallinischen Niederschlag Der Beweis für das Vorhandensein von Kalium in der untersuchten Substanz ist deshalb nur dann einwandfrei, wenn gleichzeitig vorhandene Ammoniumverbindungen vorher durch Erhitzen entfernt wurden

Versuch 382. 2 g Jodkalium werden in 5 ccm Wasser gelöst Dazu gibt man so lange rotes Quecksilberjodid (Vers 425), bis auch bei gelindem Erwärmen nichts mehr gelöst wird Dann läßt man erkalten verdünnt mit 20 ccm Wasser läßt 10 Minuten stehen und filtriert 20 ccm des Filtrats werden mit 30 ccm starker Kalilauge (15 g festes Hydroxyd auf 30 ccm Wasser) versetzt Diese Lösung ist unter dem Namen „Neßlersches Reagens" bekannt und ist ein Erkennungsmittel für die geringsten Spuren von Ammoniak, man gebe zu einem halben Reagenzglas voll Wasser 2 Tropfen Ammoniak und etwas Neßlersches Reagens es entsteht sofort ein brauner Niederschlag von der Zusammensetzung NH_2JHg_2O

Versuche zum zwölften Vortrag.

(S 168 bis S 176)

Magnesium

Versuch 383. Ein Stückchen Magnesiumdraht wird in der Bunsenflamme entzündet Es verbrennt mit blendendem, an ultravioletten Strahlen reichem Licht zu Magnesiumoxyd

Versuch 384. Magnesium wird in verdunnter Schwefelsaure gelöst Nach dem Abdampfen krystallisiert Magnesiumsulfat (Bittersalz), $MgSO_4$, aus

Versuch 385. Eine Losung von Magnesiumsulfat wird unter Umruhren mit Natriumcarbonatlösung versetzt Man erhitzt zum Sieden, filtriert und wascht den weißen Niederschlag aus Er besteht aus einem Gemenge verschiedener Magnesiumcarbonate (siehe S 171) und wird in den Apotheken als „Magnesia" vorratig gehalten

Versuch 386. Magnesiumsulfatlösung wird mit Natronlauge versetzt Es entsteht ein dicker, weißer Niederschlag von Magnesiumhydroxyd

$$MgSO_4 + 2\,NaOH = Mg(OH)_2 + Na_2SO_4$$

Beim Erhitzen geht das Magnesiumhydroxyd in Magnesiumoxyd uber

$$Mg(OH)_2 = MgO + H_2O$$

Versuch 387. Man falle etwas Magnesiumhydroxyd aus und versetze die Lösung mit einem Überschuß von Ammoniumchlorid Das Hydroxyd löst sich wieder auf Bei Gegenwart von Ammoniumsalzen, d h. bei dem Vorhandensein des NH_4-Ions, kann also Magnesium nicht als Hydroxyd ausgefallt werden

Versuch 388. Zu einer Lösung eines Magnesiumsalzes gibt man das halbe Volumen maßig starker Ammoniumchloridlosung und dann ebensoviel Ammoniak Die Ausfallung des Hydroxyds, die eigentlich erfolgen müßte, wird durch die Anwesenheit des Ammoniumchlorids verhindert Nun setze man wenige Tropfen Dinatriumphosphatlösung (Na_2HPO_4) zu Es entsteht ein weißer, in Wasser nicht merkbar löslicher Niederschlag von Magnesiumammoniumphosphat, der unter dem Mikroskop eine charakteristische krystallinische Struktur zeigt

$$MgSO_4 + NH_4OH + Na_2HPO_4 = MgNH_4PO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$$

Calcium

Versuch 389. Ein Stuckchen metallisches Calcium, das jetzt billig kauflich zu haben ist, wird in eine Schussel voll Wasser geworfen Es entwickelt sich Wasserstoff, aber die Reaktion ist nicht sehr lebhaft, weshalb auch die entstehende Warme zu seiner Entzündung nicht ausreicht Dieser Versuch zeigt, daß die Affinitat zum Sauerstoff bei den Erdalkalimetallen wesentlich geringer ist als bei den Alkalimetallen Trotzdem bedeckt sich das Calcium beim Liegen an der Luft mit einer Oxydschicht

Versuch 390. Ein Stuckchen Kreide wird mit der Geblaseflamme 10 Minuten lang auf starkste Weißglut erhitzt Nach dem Erkalten laßt sich mit einem angefeuchteten Stuckchen Lackmuspapier leicht

feststellen, daß die Kreide jetzt alkalisch reagiert und auch beim Übergießen mit Säure nicht mehr aufbraust. Sie hat durch das Erhitzen ihre Kohlensäure verloren und ist zu Calciumoxyd (gebranntem Kalk) geworden.

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

Versuch 391. Man übergießt in einer Abdampfschale etwas gebrannten Kalk mit Wasser. Er bläht sich auf und zerfällt unter starker Erhitzung zu einem weißen Pulver von Calciumhydroxyd (gelöschter Kalk).

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$

Wenn man gelöschten Kalk mit Wasser anrührt, erhält man die von Maurern viel gebrauchte Kalkmilch. Eine Lösung von Calciumhydroxyd ist das Kalkwasser. Mörtel ist ein Gemisch von gelöschtem Kalk mit wechselnden Mengen Sand, während Zement eine Mischung von gelöschtem Kalk mit 20—30 % Ton ist.

Versuch 392. Wir wollen untersuchen, wie sich Calciumhydroxyd gegenüber dem Kohlendioxyd verhält. Da gelöschter Kalk als Mörtel in großen Mengen zum Wohnungsbau verwandt wird, und Kohlendioxyd in der Luft vorkommt, ist diese Frage sehr wichtig. — Man übergießt zunächst eine Mischung aus gepulvertem Calciumhydroxyd und der dreifachen Menge feinkörnigem Sand mit so viel Wasser, daß ein dicker Brei entsteht, läßt ihn in einem flachen Papierkästchen erstarren und zerschlägt den Mörtel zu haselnußgroßen Brocken; diese erhitzt man eine Viertelstunde lang in einer Abdampfschale auf 100°, um sie auszutrocknen, und füllt sie noch warm in eine mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossene Kochflasche.

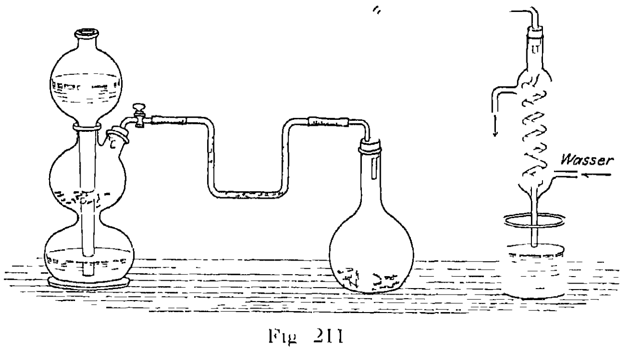


Fig. 211.
Einwirkung von Kohlendioxyd auf Calciumhydroxyd.

Diese Flasche steht durch ein bis auf den Boden reichendes Rohr mit einem Kohlendioxydentwicklungsapparat, durch ein kürzeres mit einem Kühler in Verbindung (Fig. 211.). Sobald man durch Chlor

calcium getrocknetes Kohlendioxyd einleitet, entwickeln sich große Mengen von Wasserdampf, die sich im Kühler zu flüssigem Wasser kondensieren, während sich das Calciumhydroxyd des Mörtels in Calciumcarbonat verwandelt:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$$

Hieraus geht hervor, daß eine Wohnung so lange feucht bleibt, als noch nicht alles Calciumhydroxyd des Mörtels — wenigstens oberflächlich — durch das Kohlendioxyd der Luft in Calciumcarbonat verwandelt ist. Man beschleunigt deshalb häufig künstlich das Austrocknen der Wohnungen, indem man in ihnen große Mengen Kohle verbrennt, wodurch viel Kohlendioxyd entwickelt wird.

Versuch 393. Man löst so lange Kreide in verdünnter Salzsäure auf, als noch Kohlendioxyd entweicht. Dann filtriert man und dampft bis zur Sirupkonsistenz ein. Beim Erkalten im Exsikkator erhält man lange, nadelförmige Krystalle von Calciumchlorid, die rasch zwischen Filtrierpapier getrocknet und in einem gut verschlossenen Gefäß aufbewahrt werden müssen, da sie sehr hygroskopisch sind. Wenn man sie starkt erhitzt, geben sie Krystallwasser ab und gehen in das als Trockenmittel bekannte poröse wasserfreie Chlorcalcium über.

Versuch 394. Eine mäßig starke Calciumchloridlösung wird auf 2 Reagenzgläser verteilt und im einen Glas mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure, im andern mit Ammoniumoxalatlösung versetzt. In beiden Gläsern entstehen weiße Niederschläge, im ersten Calciumsulfat, $CaSO_4$, im zweiten Calciumoxalat, CaC_2O_4. Calciumsulfat ist in Wasser schwach löslich, Calciumoxalat praktisch unlöslich. Dieser Niederschlag hat auch beim Ausfallen ein sehr charakteristisches, durchscheinendes Aussehen.

Strontium und Barium

Diese Metalle verhalten sich im allgemeinen dem Calcium so ähnlich, daß wir wenig neue Versuche mit ihren Verbindungen anstellen können.

Strontium

Versuch 395. Eine ziemlich starke Strontiumnitratlösung wird auf einem Uhrglas mit Gipswasser versetzt. (Man erhält dieses Reagens, indem man frisch gefälltes Calciumsulfat mit Wasser übergießt, einige Tage stehen läßt und filtriert.) Nach einiger Zeit entsteht ein weißer Niederschlag von Strontiumsulfat, $SrSO_4$, das als Mineral Cölestin heißt. Da Strontiumsulfat in Wasser löslicher ist als Calciumsulfat, entsteht der Niederschlag nicht sofort.

Versuch 396. Zu einer auf einem Uhrglas befindlichen Strontiumnitratlösung fügt man einen Tropfen Kaliumchromat. Es entsteht ein

gelber, in Säuren löslicher krystallinischer Niederschlag von Strontiumchromat, $SrCrO_4$

$$Sr(NO_3)_2 + K_2CrO_4 = SrCrO_4 + 2\,KNO_3$$

Barium

Versuch 397. In einer geräumigen Abdampfschale rührt man 40 g Bariumcarbonat mit 100 ccm Wasser an und gibt 40 ccm konzentrierte Salzsäure zu. Sollte nicht alles Carbonat gelöst werden, so versetzt man noch einmal mit 1—2 ccm Säure und rührt tüchtig um. Es empfiehlt sich auch, die Flüssigkeit zur Beförderung der Lösung zu erhitzen. Dann filtriert man, dampft bis zum Beginn der Salzhäutchenbildung ein und läßt auskrystallisieren. Man erhält schöne Krystalle von Bariumchlorid, die häufig rosettenförmig angeordnet sind. Man saugt an der Pumpe die überschüssige Mutterlauge ab, trocknet die Krystalle mit Filtrierpapier und wiegt sie, um die Ausbeute zu bestimmen. Dies geschieht folgendermaßen. Nehmen wir an, wir hätten 32 g Bariumchlorid erhalten. Nun haben wir aber 40 g Bariumcarbonat verwandt, die nach der Gleichung

$$BaCO_3 + 2\,HCl = BaCl_2 + H_2O + CO_2$$

zersetzt wurden. Wir müssen demnach eigentlich aus einem Grammolekül („Mol") = 196 g Bariumcarbonat auch 1 Mol = 242 g Bariumchlorid erhalten. (Bei der Berechnung des Molekulargewichts des Bariumchlorids sind noch die 2 Moleküle Krystallwasser, mit denen es krystallisiert, berücksichtigt.) Wenn wir also aus 196 g Carbonat 242 g Chlorid erhalten müssen, so müßten wir aus 40 g Carbonat $\frac{242 \cdot 40}{196} = 49{,}4$ g Chlorid gewinnen. Dies entspräche einer Ausbeute von 100 %. Da wir aber in Wirklichkeit nicht 49,4, sondern nur 32 g Chlorid erhielten, beträgt unsere Ausbeute auch nur

$$\frac{100 \cdot 32}{49{,}4}\,\% = 64{,}1\,\%$$

Versuch 398. Wegen der Unlöslichkeit des Bariumsulfates in Wasser und Säuren ist diese Verbindung nur durch einen „Aufschluß" (siehe S. 66) einer Untersuchung zugänglich zu machen. — Bariumsulfat wird mit der dreifachen Menge einer aus gleichen Teilen Soda und Pottasche bestehenden Mischung zusammengerieben und 10 Minuten lang im Porzellantiegel geschmolzen. Nach dem Erkalten laugt man die Schmelze mit heißem Wasser aus und sammelt den ungelöst bleibenden Rückstand auf einem Filter. Er besteht aus Bariumcarbonat, während Natriumsulfat (und Kaliumsulfat) in Lösung gegangen ist.

$$BaSO_4 + Na_2CO_3 = BaCO_3 + Na_2SO_4$$

Der Bariumcarbonatniederschlag wird nun so lange mit heißem Wasser gewaschen, bis eine Probe des Waschwassers sich bei der Prüfung mit Bariumchlorid frei von SO_4'' erweist Dann löst man ihn in wenig verdunnter Salzsaure und stellt mit dieser Losung die im folgenden Versuch beschriebene Reaktion auf Ba an — Wurde man den Niederschlag nicht sorgfaltig auswaschen, so wurde das bei der Auflösung in Salzsaure entstehende Bariumchlorid mit dem anhaftenden Alkalisulfat sofort wieder Bariumsulfat bilden:

$$BaCl_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4 + 2\,NaCl,$$

d h. der ganze Aufschluß ware umsonst gewesen

Versuch 399. Eine Probe der im vorigen Versuch hergestellten Lösung von Bariumchlorid wird auf einem Uhrglas mit wenigen Tropfen Essigsaure und essigsaurer Natriumlösung versetzt Dann gibt man einen Tropfen Kaliumbichromatlösung zu. (Unterschied von Strontium, das mit Kaliumchromat reagiert, was Barium in saurer Lösung nicht tut.) Es entsteht sofort ein amorpher, hellgelber Niederschlag von Bariumchromat

$$2\,BaCl_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O = 2\,BaCrO_4 + 2\,KCl + 2\,HCl$$

Versuch 400. Handelt es sich nur darum, festzustellen, ob eine Substanz unlösliche Sulfate enthalt, so untersucht man sie mit der Heparreaktion auf Schwefel Zu diesem Zweck muß das Sulfat erst zu Sulfid reduziert werden Man taucht eine gluhende Platindrahtöse in gepulvertes Natriumcarbonat und schmilzt es im Bunsenbrenner zu einer Perle Dann tupft man die Perle noch heiß in Bariumsulfat und schmilzt sie etwa 30 Sekunden lang in der Reduktionsflamme (siehe S. 421) des Bunsenbrenners Drückt man sie dann schnell auf eine feuchte Silbermünze, so erhalt man einen deutlichen dunkeln Fleck, der das Vorhandensein von Schwefel in der untersuchten Substanz beweist. War die Substanz weiß und unlöslich, so können nur Erdalkalisulfate (oder Bleisulfat) in Frage kommen, da alle anderen anorganischen Schwefelverbindungen in Wasser oder Sauren löslich sind Die Heparreaktion beruht auf folgendem Vorgang 1 Das Bariumsulfat setzt sich mit der Soda in Bariumcarbonat und Natriumsulfat um (vgl Vers 398) 2 Das Natriumsulfat wird durch den Wasserstoff des Leuchtgases zu Natriumsulfid reduziert

$$Na_2SO_4 + 4\,H_2 = Na_2S + 4\,H_2O$$

3 Das Natriumsulfid reagiert mit dem Silber unter dem Einfluß von Wasser und Luftsauerstoff so, daß schwarzes Silbersulfid gebildet wird

$$2\,Na_2S + 4\,Ag + O_2 + 2\,H_2O = 2\,Ag_2S + 4\,NaOH$$

Über die Flammenfarbungen der Erdalkalimetalle vgl Versuche 347 und 373.

Versuche zum dreizehnten Vortrag.

(S. 176 bis 184.)

Zink

Versuch 401. Zinksulfatlösung wird im Reagenzglas mit Natronlauge versetzt. Es fällt ein weißer, voluminöser Niederschlag von Zinkhydroxyd, $Zn(OH)_2$, aus. Nun gibt man einen Überschuß an Natronlauge zu. Das Hydroxyd wird zu Natriumzinkat, Na_2ZnO_2, gelöst.

Versuch 402. Man kocht ein paar Körner granuliertes Zink mit Natronlauge. Es wird unter Entwicklung von Wasserstoff ebenfalls zu Natriumzinkat gelöst.

$$Zn + 2\,NaOH = Na_2ZnO_2 + H_2$$

Also auch das Metall, nicht nur sein Hydroxyd, verhält sich gegenüber starken Basen ausgesprochen elektronegativ.

Versuch 403. Ein Körnchen granuliertes Zink wird auf ein Stück Holzkohle gelegt und mit der Gebläseflamme stark erhitzt. Das Metall schmilzt bald und verdampft. Der Dampf verbrennt mit bläulicher Flamme zu Zinkoxyd, das sich als gelblicher Beschlag auf der Kohle ansetzt. Nach dem Erkalten ist das Oxyd weiß. Dieser Farbenumschlag ist für Zinkoxyd sehr charakteristisch.

Versuch 404. Zu einer Zinksulfatlösung fügt man so lange mäßig starke Natriumcarbonatlösung, als noch ein weißer Niederschlag entsteht. Es entweicht Kohlendioxyd. Bei Beendigung des Versuchs soll die Flüssigkeit schwach alkalisch reagieren. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit heißem Wasser gut ausgewaschen. Er besteht aus basischem Zinkcarbonat von wechselnder Zusammensetzung, z. B.

$$2\,ZnSO_4 + 2\,Na_2CO_3 + H_2O = Zn_2(OH)_2CO_3 + 2\,Na_2SO_4 + CO_2$$

Versuch 405. Man glühe etwas basisches Zinkcarbonat im Schmelztiegel mit der Gebläseflamme so stark als möglich. Es verliert dabei Wasser und Kohlendioxyd und geht schließlich völlig in Zinkoxyd über.

Versuch 406. Ein Filter wird so zusammengefaltet, daß ein 1 cm breiter Streifen entsteht. An sein eines Ende bringt man eine Spur Zinkoxyd oder Zinkhydroxyd und befeuchtet es mit einem Tropfen (nicht mehr!) Kobaltnitratlösung. Wenn man es jetzt in der Bunsenflamme glüht, erhält man auf dem verkohlten Filter einen deutlich grün gefärbten Rückstand (Rinmanns Grün). Diese für Zink sehr charakteristische Reaktion versagt, sobald zuviel Kobaltnitrat vorhanden ist, da dann blaue Verbindungen des Kobalts entstehen, die das Erkennen des Rinmannschen Grüns unmöglich machen. Statt auf einem Filter kann man den Versuch auch in der Öse eines Platindrahts anstellen.

Versuch 407. In eine Lösung von Zinksulfat, die mit etwas verdünnter Salzsäure angesäuert ist, leite man Schwefelwasserstoff. Es entsteht kein Niederschlag, da Zinksulfid in Salzsäure löslich ist. Nun gebe man erst Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion und dann Schwefelammonium zu. Es fällt jetzt weißes Zinksulfid, ZnS, aus. Zink gehört also zur Schwefelammoniumgruppe. Trotzdem kann es aber auch mit Schwefelwasserstoff gefällt werden, wie der folgende Versuch zeigt.

Versuch 408. Zinksulfatlösung wird mit etwas Essigsäure schwach angesäuert. Dann gibt man noch eine Messerspitze festes essigsaures Natrium zu und leitet Schwefelwasserstoff ein. Da Zinksulfid in Essigsäure unlöslich ist, fällt es jetzt aus.

Kadmium

Versuch 409. Mit Hilfe des Kadmiums lassen sich verschiedene Legierungen herstellen, deren Schmelzpunkt sehr niedrig liegt. Man schmilzt in einem Tiegel mit der Gebläseflamme 15 g Kadmium, 20 g Zinn, 40 g Blei und 65 g Wismut zusammen. Nach dem Erkalten hat man eine Legierung, die bereits bei 70° schmilzt (Woodsches Metall).

Versuch 410. Die Lösung eines Kadmiumsalzes wird mit Natronlauge versetzt. Es fällt weißes Kadmiumhydroxyd, $Cd(OH)_2$, aus, das sich aber im Überschuß von Natronlauge nicht löst. (Unterschied von Zinkhydroxyd.)

Versuch 411. An Stelle der Natronlauge im vorigen Versuch verwendet man Ammoniak. Es fällt zunächst Hydroxyd aus, das sich aber — ebenso wie Zinkhydroxyd — in überschüssigem Ammoniak zu einem komplexen Salz löst.

$$Cd(OH)_2 + 6\,NH_4OH = [Cd(NH_3)_6]\,(OH)_2 + 6\,H_2O$$

Dieses Salz dissoziiert also in das zweiwertige positive komplexe Ion $[Cd(NH_3)_6]$ und in $2\,OH'$, läßt sich demnach als „komplexes Hydroxyd" auffassen.

Versuch 412. Kadmiumhydroxyd wird im Schmelztiegel mit der Gebläseflamme stark erhitzt. Es bleibt schließlich braunes Kadmiumoxyd zurück.

Versuch 413. In eine mit Salzsäure schwach (vgl. S. 180) angesäuerte Kadmiumsalzlösung leite man Schwefelwasserstoff ein. Es fällt schon hellgelbes, in konzentrierten Säuren lösliches Kadmiumsulfid, CdS, aus.

Quecksilber

Versuch 414. Da Quecksilber mit anderen Metallen leicht Amalgame bildet, ist es stets durch Spuren von Blei, Zinn, Wismut usw. verunreinigt. Dies gibt sich dadurch zu erkennen, daß ein Tropfen

solchen Quecksilbers auf einer schwach geneigten Glasfläche nicht glatt weiterrollt, sondern einen zähen, grauen Schweif hinterläßt. Zur Reinigung des Quecksilbers gießt man es erst durch ein Filter, in dessen Spitze man mit einer Stopfnadel ein ganz kleines Loch gestochen hat. Die gröbsten Verunreinigungen bleiben im Filter als graue Haut zurück. Dann stellt man den durch die Abbildung wiedergegebenen, ohne weiteres verständlichen Apparat zusammen (Fig. 212.)

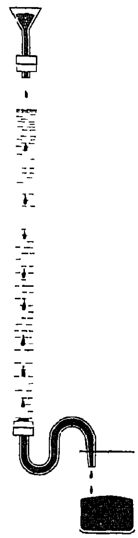


Fig. 212. Reinigung des Quecksilbers.

Das Glasrohr ist etwa 1 m lang und wird mit verdünnter Salpetersäure gefüllt, die man zweckmäßig vorher auf etwa 50° erwärmt. Das Abflußrohr des Trichters muß zu einer so feinen Spitze ausgezogen sein, daß das Quecksilber in einem ganz dünnen Strahl in feinen Tröpfchen durch die Salpetersäure fällt. Die Säure löst alle Fremdmetalle auf, und in dem untergesetzten Becherglas sammelt sich reines Quecksilber an. Zur Sicherheit kann man das Metall 2- oder 3 mal durch die Säure fließen lassen. Da Quecksilber sich schon bei gewöhnlicher Temperatur merkbar in seinen sehr giftigen Dampf verwandelt, tut man gut, es ähnlich wie Brom unter einer Schicht Wasser aufzubewahren.

Versuch 415. 1 g rotes Quecksilberoxyd wird im Reagenzglas erhitzt. Das Pulver färbt sich schwarz, es entweicht Sauerstoff, während sich an den kälteren Teilen des Glases metallisches Quecksilber in Gestalt kleiner grauer Tröpfchen ansetzt. Durch diese geringe Affinität zum Sauerstoff nähert sich das Quecksilber bereits den Edelmetallen.

Versuch 416. In eine sehr schwach angesäuerte Lösung eines beliebigen Quecksilbersalzes stellt man einen Streifen Kupferblech und erwärmt gelinde. Das Kupfer überzieht sich mit einer grauen Schicht von Quecksilberamalgam. da der Lösungsdruck (siehe S. 223) des Kupfers größer ist als der der Quecksilbers, findet folgende Ionenreaktion statt:

$$Hg^{\cdot} + Cu = Cu + Hg,$$

das heißt, es wird Quecksilber ausgefällt, während die äquivalente Menge Kupfer dafür in Lösung geht. Dies ist ein empfindlicher Nachweis des Quecksilbers. Würde man anstatt des in obiger Ionengleichung angenommenen Salzes der Mercurireihe (siehe S. 180) eine Mercuroverbindung anwenden, so hätte man nur einwertige Quecksilber-Ionen in der Lösung, und die Reaktion verliefe nach der Gleichung

$$2\,Hg + Cu = Cu + 2\,Hg$$

Versuch 417. Man übergieße in einem Becherglas etwas Quecksilber mit verdünnter Salpetersäure und lasse ohne zu erwärmen 24 Stunden stehen. Es wird sich ein Teil des Quecksilbers zu Mercuronitrat gelöst haben, das in weißen Krystallen erhalten werden kann, wenn man die Lösung verdunsten läßt. Da das Mercuronitrat sich sehr leicht zu Mercurinitrat oxydiert, darf man die Lösung nicht erwärmen. Auch sorge man dafür, daß stets noch etwas ungelöstes überschüssiges Quecksilber vorhanden ist:

$$3\,Hg + 4\,HNO_3 = 3\,HgNO_3\,^{1)} + 2\,H_2O + NO$$

Versuch 418. Man erhitze unter dem Abzug Quecksilber mit konzentrierter Salpetersäure zum Sieden. Nachdem sich alles gelöst hat, dampft man bis zum beginnenden Salzhäutchen ein und läßt auskrystallisieren. Man erhält schwere, weiße Krystalle von Mercurinitrat

$$3\,Hg + 8\,HNO_3 = 3\,Hg(NO_3)_2 + 4\,H_2O + 2\,NO$$

Versuch 419. Eine Mercurosalzlösung wird — möglichst bei Lichtabschluß — mit Kali- oder Natronlauge versetzt. Es entsteht ein schwarzer Niederschlag von Mercurooxyd (Quecksilberoxydul), Hg_2O, das sich schon unter dem Einfluß des Lichtes in Sauerstoff und Quecksilber spaltet.

Versuch 420. Zu einer Mercurosalzlösung füge man so lange Salzsäure, als noch ein weißer Niederschlag entsteht. Dies ist Mercurochlorid, HgCl, das in der Medizin unter dem Namen Kalomel häufig verwandt wird.

Versuch 421. Mercurochlorid wird mit Ammoniak übergossen. Es färbt sich augenblicklich tief schwarz — daher der Name Kalomel (siehe S. 181).

$$2\,HgCl + 2\,NH_3 = HgClNH_2 + NH_4Cl + Hg$$

Die schwarze Farbe rührt von dem in feiner Verteilung ausgeschiedenen Quecksilber her, denn alle fein verteilten Metalle sehen — aus physikalischen Gründen — schwarz aus.

Versuch 422. Man vermischt eine Mercurosalzlösung mit Jodkalium. Es entsteht ein grüner Niederschlag von Mercurojodid, HgJ, der vor Licht geschützt aufgehoben werden muß, weil er sich sonst zersetzt.

Versuch 423. Wenn man Merkurojodid mit Jodkaliumlösung übergießt, tritt Komplexsalzbildung und Ausscheidung metallischen Quecksilbers ein, weshalb sich das Jodid schwärzt.

$$2\,HgJ + 2\,KJ = K_2[HgJ_4] + Hg$$

1) In Wirklichkeit ist das Molekül der Mercuroverbindungen ein Doppelmolekül, das durch Aneinanderlagerung zweier einfacher entstanden ist, eigentlich müßte man also $(HgNO_3)_2$ oder $Hg_2(NO_3)_2$ schreiben. Vgl. S. 181.

Versuch 424. Eine Mercurisalzlösung wird mit Natronlauge versetzt. Es fällt Mercurioxyd (Quecksilberoxyd) aus, das aber, wenn es auf nassem Wege dargestellt wird, gelbe Farbe hat.

$$Hg(NO_3)_2 + 2\,NaOH = HgO + 2\,NaNO_3 + H_2O$$

Ammoniak bringt in Mercurisalzlösungen eine weiße Fällung von komplizierter Zusammensetzung hervor (weißes Praezipitat).

Versuch 425. Man fällt mit Jodkalium rotes Mercurijodid, HgJ_2, aus, wäscht den Niederschlag und trocknet ihn. Dann bringt man wenige Gramm davon in eine Abdampfschale, deckt ein Uhrglas darüber und erhitzt. Das Jodid sublimiert und setzt sich an dem Uhrglas in Form eines gelben Beschlags an, der beim Reiben mit einem Glasstab wieder in die rote Modifikation übergeht. Wir ersehen daraus, daß Mercurijodid in zwei allotropen Modifikationen vorkommt, von denen die gelbe die labile, die rote die stabile ist. In starken Alkalien ist Mercurijodid löslich.

Versuch 426. Man löst unter Erwärmen Mercurioxyd in Salzsäure. Nachdem alles gelöst ist, verdampft man zur Trockne und erhält weiße, sehr giftige (!) Krystalle von Mercurichlorid, $HgCl_2$ (Quecksilberchlorid, Sublimat).

Versuch 427. Im großen gewinnt man das Mercurichlorid, indem man eine Mischung aus Kochsalz und Mercurisulfat der Sublimation unterwirft. Daher der Name „Sublimat". — 10 g Mercurisulfat (erhalten durch Auflösen von metallischem Quecksilber in konzentrierter Schwefelsäure und Abdampfen bis zur Trockne unter dem Abzug) werden mit 8 g Natriumchlorid zusammengerieben und in einem langen, weiten Reagenzglas gelinde erhitzt. An den kälteren Stellen des Glases setzt sich ein weißes Sublimat von Mercurichlorid ab. (Um aus dem Natriumchlorid etwas Chlor freizumachen und dadurch sicher die Bildung von Mercurochlorid zu verhindern, kann man dem Gemisch so viel Braunstein zusetzen, daß es eine graue Farbe bekommt.)

$$HgSO_4 + 2\,NaCl = HgCl_2 + Na_2SO_4$$

Versuch 428. Zu einer an der Saugpumpe filtrierten Lösung von Hühnereiweiß in kaltem Wasser tropfle man etwas Mercurichloridlösung. Das Eiweiß wird sofort ausgefällt. Von dieser Eigenschaft des Quecksilberchlorids macht man bisweilen in der Medizin Gebrauch, um Eiweiß im Harn zu bestimmen.

Versuch 429. In eine Mercurosalzlösung leite man Schwefelwasserstoff ein. Man erhält einen schwarzen Niederschlag von Mercurisulfid und fein verteiltem Quecksilber.

$$2\,HgNO_3 + H_2S = HgS + Hg + 2\,HNO_3$$

Versuch 430. Man stelle den vorigen Versuch mit einer Mercuriverbindung an. Man erhält jetzt einen Niederschlag, der erst weiß ist und dann über braun in schwarz übergeht. Zunächst entsteht nämlich eine Verbindung, die neben Quecksilber und Schwefel auch noch Salpetersäure — oder, falls man Chlorid verwendet, Chlor enthält

$$3\,Hg(NO_3)_2 + 2\,H_2S = Hg_3S_2(NO_3)_2 + 4\,HNO_3$$

Diese Verbindung, die weiß ist, setzt sich dann mit weiterem Schwefelwasserstoff in schwarzes Mercurisulfid und Salpetersäure (bzw. Salzsäure) um

$$Hg_3S_2(NO_3)_2 + H_2S = 3\,HgS + 2\,HNO_3$$

Mercurisulfid löst sich nur in konzentrierter Salpetersäure sowie in Natriumsulfid, nicht dagegen in Schwefelammonium. Wenn man es trocknet und sublimiert, kann man es in schwarzroten Krystallen erhalten (Vermillon, künstlicher Zinnober).

Versuche zum vierzehnten Vortrag.

(S. 184 bis S. 195.)

Aluminium.

Versuch 431. Aluminiumpulver wird mit sehr verdünnter Natronlauge einige Minuten unter Umrühren schwach erwärmt und danach mit Wasser gut abgewaschen. Dann trägt man das Pulver in eine Lösung von 1 g Mercurichlorid in 200 ccm Wasser ein, läßt die Lösung 2 Minuten einwirken, wascht kurz ab und behandelt nochmals auf die gleiche Weise mit Mercurichlorid. Das Pulver wird dann auf ein Filter gebracht, erst mit Alkohol und dann mit wasserfreiem Äthyläther (Schwefeläther) gewaschen, worauf es sofort trocknet. Derartig behandeltes Aluminium zersetzt Wasser bereits bei gewöhnlicher Temperatur und zeigt eine solche Affinität zum Sauerstoff, daß man es wie ein Alkalimetall unter Petroleum aufheben muß („Aktives Aluminium").

Versuch 432. Man koche Aluminiumpulver mit Natronlauge. Es löst sich unter Wasserstoffentwicklung zu Natriumaluminat. Dasselbe amphotere Verhalten zeigt Aluminiumhydroxyd.

$$2\,Al + 6\,NaOH = 2\,Na_3AlO_3 + 3\,H_2$$

Versuch 433. Man fälle aus einer Aluminiumsalzlösung mit Natronlauge Aluminiumhydroxyd aus und filtriere an der Saugpumpe ab. Das schleimige Hydroxyd wird dann in einem Becherglas unter gelindem Erwärmen mit so viel Natronlauge übergossen, als zu seiner Lösung gerade erforderlich ist. Die so dargestellte Lösung von Natriumaluminat versetzt man mit dem gleichen Volumen absolutem Alkohol, worauf amorphes Natriumaluminat ausfällt. Man kann es an der Saug-

pumpe abfiltrieren und mit absolutem Alkohol schnell auswaschen und trocknen. Es muß sehr gut verschlossen — am besten in einer zugeschmolzenen Rohre — aufbewahrt werden, da es bereits durch das Kohlendioxyd der Luft zersetzt wird.

Versuch 434. Etwas Aluminiumhydroxyd wird im Schmelztiegel stark erhitzt. Es entweicht Wasser, während erdiges Aluminiumoxyd, Al_2O_3 (Tonerde) zurückbleibt.

Versuch 435. Eine Spur Aluminiumhydroxyd oder Aluminiumoxyd wird an die Spitze eines Filters gebracht, das auf die in Versuch 406 beschriebene Weise gefaltet ist. Man befeuchtet es mit einem Tropfen Kobaltnitratlösung und glüht es in der Bunsenflamme. Es bleibt ein blauer Rückstand zurück, der unter dem Namen „Thénards Blau" bekannt ist.

Versuch 436. Man löse Aluminiumhydroxyd in verdünnter Schwefelsäure, filtriere, dampfe ein und lasse auskrystallisieren. Man erhält kleine, weiße Krystallchen von Aluminiumsulfat, $Al_2(SO_4)_3$.

Versuch 437. 10 g Aluminiumsulfat werden in etwa 60 ccm heißem Wasser gelöst und mit einer gesättigten Auflösung von 3 g Kaliumsulfat vermischt. Bei dem Erkalten krystallisiert Kaliumaluminiumalaun in schönen Oktaedern aus. Häufig fällt bereits beim Vermischen der beiden Lösungen etwas amorpher Alaun aus; man löst ihn dann durch Erhitzen wieder auf.

$$\underbrace{Al_2(SO_4)_3 + 18\,H_2O} + K_2SO_4 + 6\,H_2O = \underbrace{Al_2K_2(SO_4)_4} + 24\,H_2O$$ [1]

Versuch 438. Die Darstellung wasserfreien Aluminiumchlorids ist zwar nicht ganz einfach, gelingt aber bei einiger Sorgfalt und Umsicht sicher. Es handelt sich darum, Aluminium in einem ziemlich starken und gleichmäßigen Chlorstrom zu erhitzen und das sublimierende Chlorid aufzufangen. Zur Herstellung eines Chlorstroms von den genannten Eigenschaften eignet sich die gewöhnliche Darstellungsmethode aus Salzsäure und Braunstein nicht. Wir gewinnen das Gas vielmehr durch Oxydation von Salzsäure mit Kaliumpermanganat.

In eine 250 ccm fassende Kochflasche A (Fig. 213) bringt man 100 g Kaliumpermanganat. Die Flasche ist mit einem doppelt durchbohrten, paraffinierten Kork verschlossen, durch die eine Bohrung geht ein Tropftrichter, der mit 100 ccm Salzsäure von 1,17 spez. Gew. gefüllt ist, durch die andere ein T-Rohr, der eine Schenkel dieses Rohrs wird mit einer rechtwinklig gebogenen Glasröhre verbunden, die in einen Zylinder mit Wasser (D) taucht und als Sicherheitsrohr wirkt, der

[1] Oder auch $= 2\,AlK(SO_4)_2 + 12\,H_2O$ (siehe S. 188).

andere Schenkel dient als Gasableitungsrohr Das Chlor geht durch zwei Waschflaschen die erste enthalt etwas Wasser, die zweite konzentrierte Schwefelsaure Von da gelangt es in das etwa 40 cm lange und 1½—2 cm weite Rohr B aus schwer schmelzbarem Glas, das 30 g gut getrockneten Aluminiumgrieß enthalt Auf das Rohr ist mittels Asbestpapier die Vorlage C aufgesetzt Man kann als Vorlage gut einen großen Lampenzylinder, ein weithalsiges Pulverglas, das mit weiten Gasleitungsröhren versehen wird, oder etwas ahnliches

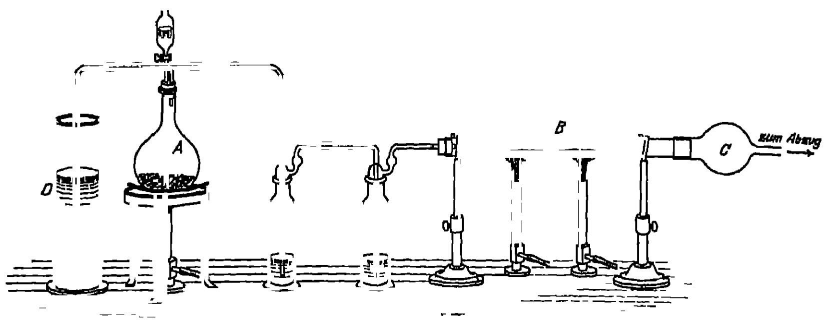


Fig 213
Darstellung von Aluminiumchlorid

benutzen Das Ende des Tropftrichters wird, wie die Abbildung zeigt, nach oben umgebogen und in eine Spitze ausgezogen Man erhitzt nun zunachst das Rohr B mit ein paar Bunsen- oder Teclubrennern langsam bis auf schwache Rotglut Dann laßt man Salzsaure zu dem Permanganat tropfen, wodurch die Chlorentwicklung in Gang kommt Da durch die chemische Vereinigung zu Aluminiumchlorid schon bedeutende Warmemengen frei werden, muß man Sorge tragen, nicht so stark zu erhitzen, daß das Aluminium schmilzt Wenn die Halfte der in dem Tropftrichter enthaltenen Salzsaure verbraucht ist, beginnt man, den Inhalt der Kochflasche A langsam zu erwarmen, um die Gasentwicklung in gleichmaßigem Gang zu erhalten Man achte sehr darauf, daß das Ende von B nicht durch sublimierendes Chlorid verstopft wird, was durch genügende Erwarmung dieser Stelle sicher vermieden werden kann Aus der Vorlage entweichendes uberschüssiges Chlor wird selbstverstandlich in den Abzug geleitet (Vorsicht vor Verstopfung der Ableitungsröhren! Deshalb weite Schlauche oder Röhren nehmen!) Nach Beendigung des Versuchs wird man die Wande der Vorlage dicht mit gelblichweißen Kristallchen von Aluminiumchlorid bedeckt finden, die man sofort in einer gut schließenden Flasche (Glasstopfen mit Vaseline einfetten!) aufheben muß, da sie sehr hygroskopisch sind

Versuch 439. Eine Lösung von Aluminiumsulfat (oder Alaun) versetze man mit Schwefelammonium. Es fällt Aluminiumhydroxyd aus, da das Sulfid sofort hydrolytisch gespalten wird (siehe S. 190).

Versuch 440. Aluminiumsulfatlösung wird mit Natriumcarbonat versetzt. Es fällt ebenfalls Aluminiumhydroxyd aus, da es eine so schwache Base ist, daß es sich mit Kohlensäure nicht mehr verbindet — d. h. mit anderen Worten: auch das Carbonat wird sofort hydrolytisch gespalten.

Die Reduktionsversuche mit Aluminium sind bei den betreffenden Metallen beschrieben (Vers. 449, 485 und 496).

Die seltenen Erden

Wegen der Kostbarkeit der hierher gehörenden Stoffe ist es für uns nicht möglich, mit ihnen Versuche anzustellen. Einige der seltenen Erden, vor allem Cer- und Thorsalze, aus Glühstrumpfresten zu isolieren, lohnt nicht wegen der sehr geringen Ausbeute und äußerst umständlichen und schwierigen Operation, die dazu nötig ist. Eine Cerverbindung, die sehr billig zu haben ist, ist „technisches Cerchlorid", das noch alle möglichen anderen seltenen Erden als Verunreinigung enthält. Wir wollen ein Trennungsverfahren — nach Riesenfeld — angeben, ohne indessen eine Garantie für einen Erfolg übernehmen zu können, da die Zusammensetzung des technischen Cerchlorids stets wechselt und die Trennung der seltenen Erden sehr schwierig ist.

Versuch 441. Technisches Cerchlorid wird in verdünnter Salzsäure gelöst, und unter Erwärmen Schwefelwasserstoff eingeleitet. Dadurch fallen sämtliche Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe, die etwa als Verunreinigungen beigemengt sind, aus. Das Filtrat wird so lange gekocht, bis es frei von Schwefelwasserstoff ist. Dann filtriert man von ausgeschiedenem Schwefel ab und tropft in das zum Sieden erhitzte Filtrat unter beständigem Umrühren heiße verdünnte Oxalsäurelösung ein. Es entsteht eine Niederschlag (a), der nach dem Erkalten abfiltriert wird, und der aus den Oxalaten von Thorium, Cerium, Lanthan, Neo- und Praseodym, Yttrium und Ytterbium besteht. Das Filtrat (b) enthält Beryllium und Zirkonium neben Verunreinigungen von Metallen der Schwefelammoniumgruppe, Erdalkalien und Alkalien. Der Oxalatniederschlag a wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und dann in einem Porzellantiegel geglüht. Dadurch gehen die Oxalate in braune Oxyde über. Man löst sie in möglichst wenig Salpetersäure, gibt 10 ccm Alkohol zu und dampft auf dem Wasserbad zur Trockne. Der Rückstand wird in wenig Wasser gelöst und dann mit pulverisiertem Kaliumsulfat versetzt, bis ein Teil des Salzes nicht mehr gelöst wird. Es entsteht ein Niederschlag (c), der nach mehreren Stunden abfiltriert wird

Er enthält Thorium, Cerium, Lanthan, Neo- und Praseodym in Form von Doppelsalzen, während im Filtrat (d) sich Erbium und Ytterbium befinden. Der Niederschlag c wird in möglichst wenig verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung auf 60—70° erwärmt und mit Wasserstoffsuperoxyd (10 %) versetzt. Es fällt ein Niederschlag eines Thorsuperoxyds (Th_2O_7) aus, der abfiltriert wird (e). Das Filtrat (f) wird zum Sieden erhitzt und — wie oben — mit verdünnter Oxalsäure gefällt. Der entstehende Oxalatniederschlag von Cerium, Lanthan, Neo- und Praseodym (g) wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet und geglüht. Die so dargestellten Oxyde löst man in möglichst wenig Salzsäure und neutralisiert mit Natronlauge, worauf noch ein kleiner Überschuß an Lauge zugegeben wird. Dann leitet man so lange Chlor ein, als noch Gas absorbiert wird. Man erhält einen bräunlichen Niederschlag (h) von Cerhydroxyd, $Ce(OH)_4$, den man abfiltriert. Das Filtrat (i) enthält Lanthan, Praseo- und Neodym. Die Trennung dieser drei letztgenannten Elemente[1]) versuchen zu wollen, wäre wegen der geringen Menge, in der sie vorliegen, ganz aussichtslos. Man könnte höchstens mit Hilfe ihrer Absorptionsspektren (siehe S. 195) ihr Vorhandensein nachweisen. Man hat also jetzt aus dem Cerchlorid isoliert:

1. Cerhydroxyd (h), 2. Thoriumoxyd (e), 3. eine Lösung von Lanthan- und Didymsalzen (i), 4. eine Lösung von Beryllium- und Zirkoniumsalzen, verunreinigt durch Metalle der Schwefelammoniumgruppe usw. (b). — Wenn man das Cerhydroxyd glüht, geht es in verschiedene braune bis gelbliches Ceroxyde (C_2O_3 Cerooxyd, C_2O_2 Cerioxyd) über.

Versuche zum fünfzehnten Vortrag.

(S. 195 bis S. 215.)

Eisen

Versuch 442. 2 g fein gepulvertes Eisenoxyd (Ferrioxyd), Fe_2O_3, werden mit Wasserstoff zu metallischem Eisen reduziert (Vers. 63). Das so dargestellte Eisenpulver schüttet man, solange es noch warm ist, auf eine Porzellantasse. Es erglüht sofort und verbindet sich in diesem fein verteilten Zustand mit dem Luftsauerstoff zu Ferrioxyd. Substanzen, die sich in feiner Verteilung an der Luft von selbst entzünden, nennt man pyrophorisch.

Versuch 443. Einige eiserne Nägel löst man in einer Kochflasche unter Erwärmen in verdünnter Salzsäure. Es entwickelt sich natürlich

[1]) Ob es wirklich Elemente sind, ist neuerdings fraglich geworden, da es Auer von Welsbach gelungen ist, wieder einige für Grundstoffe gehaltene Erdmetalle in neue Bestandteile zu zerlegen. Nach den bis jetzt vorliegenden Nachrichten soll er 6 neue Stoffe isoliert haben.

Wasserstoff, der aber einen sehr unangenehmen Geruch besitzt, er kann also unmöglich rein sein. Nachdem alles Eisen gelöst ist, werden in der Flüssigkeit noch einige schwarze Flocken schwimmen. Sie bestehen aus Kohle. Jedes Gebrauchseisen ist nicht chemisch rein, sondern enthält wechselnde Mengen Kohle. Dies ist auch der Grund, warum der Wasserstoff so schlecht riecht. Es entstehen nämlich nebenher noch geringe Mengen verschiedener Kohlenwasserstoffe. Die Lösung enthält Ferrochlorid.

$$Fe + 2\,HCl = FeCl_2 + H_2$$

Versuch 444. Man taucht einen Eisenblechstreifen in ein Gemisch von gleichen Teilen konzentrierter Salpetersäure und Wasser. Das Eisen wird unter Entwicklung von braunen Stickoxyddämpfen gelöst. Nun tauche man den Blechstreifen 10 Sekunden lang in Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. und spüle ihn mit Wasser ab. Nach dieser Behandlung wird er von Salpetersäure nicht mehr angegriffen, erst wenn man ihn mit einem Glasstab ritzt, beginnt an den geriebenen Stellen die Einwirkung der Salpetersäure von neuem (siehe S. 200).

Versuch 445. Man stellt eine Boraxperle her (Vers. 340), befeuchtet sie mit einem Tropfen Ferrosulfatlösung und erhitzt sie in der Oxydationsflamme des Bunsenbrenners. Man erhält eine gelb bis braunrot gefärbte Perle. Nun erhitze man in der Reduktionsflamme: die Perle färbt sich in der Hitze grünlich, nach dem Erkalten ist sie farblos.

Versuch 446. Ferrosulfatlösung wird mit Natronlauge gefällt. Man erhält einen weißen Niederschlag von Ferrohydroxyd, $Fe(OH)_2$, der unter der Einwirkung des Luftsauerstoffs rasch in braunes Ferrihydroxyd, $Fe(OH)_3$ (Rost), übergeht.

Versuch 447. Man erhitze etwas Ferrihydroxyd im Porzellantiegel. Es gibt Wasser ab, und schließlich bleibt braunes Ferrioxyd zurück.

$$2\,Fe(OH)_3 = Fe_2O_3 + 3\,H_2O$$

Versuch 448. Blanke Eisenspäne werden mit ausgekochtem, destilliertem Wasser übergossen. Sie verändern sich nicht. Nun befeuchtet man die Späne mit gewöhnlichem Leitungswasser und läßt sie an der Luft liegen. Nach einiger Zeit sind sie verrostet. Die Bildung von Eisenoxydhydrat wird also durch einige im Wasser vorhandene Verunreinigungen (Kohlendioxyd) und den Luftsauerstoff veranlaßt.

Versuch 449. Eisenoxyd läßt sich nicht nur mit Wasserstoff, sondern auch mit Aluminium reduzieren. Dabei werden ganz außerordentliche Wärmemengen frei, so daß die Temperatur des Reaktionsgemisches 3000° und mehr erreicht („Thermit", siehe S. 185). Man mischt in einer Reibschale 80 g Ferrioxyd mit 27 g Aluminiumpulver (oder

feinstem Aluminiumgrieß) gut durcheinander, füllt diese Thermitmischung in einen Tiegel aus hessischem Ton und drückt sie ordentlich fest. Nun wird der Tiegel in ein Drahtdreieck gehängt und zunächst mit der Gebläseflamme gehörig erhitzt. Wenn die Masse ordentlich durchwärmt ist, steckt man ein Stückchen Magnesiumdraht in die Mischung und entzündet es. Die Thermitreaktion kommt sofort in Gang, und unter Funkensprühen schmilzt der ganze Tiegelinhalt zu einem in hellster Weißglut strahlenden Regulus von Eisen zusammen, während obenauf Schlacken von Aluminiumoxyd schwimmen (Vorsicht! Schutzbrille!). Nach dem Erkalten kann man den Metallregulus herauslösen und ihn an einzelnen Stellen blank feilen, damit seine metallische Natur deutlich wird:

$$Fe_2O_3 + 2\,Al = Al_2O_3 + 2\,Fe$$

Versuch 450. In eine mittelstarke Lösung von Ferrichlorid trage man so lange frisch gefälltes Ferrihydroxyd (durch Versetzen einer Ferrisalzlösung mit Natronlauge erhalten) ein, als noch gelöst wird. Dann filtriert man und füllt das Filtrat in einen Dialysator (S. 130). Das Gefäß, dessen Boden aus Pergamentpapier besteht, wird in eine Schüssel gehängt, die so weit mit Wasser gefüllt ist, daß der Wasserspiegel außen 1 cm tiefer steht als die Eisenlösung im inneren Gefäß. Es findet nun eine Diffusion statt, dergestalt, daß überschüssiges Ferrisalz als „Krystalloid" (S. 131) durch die Membran in das äußere Wasser diffundiert, während das Ferrihydroxyd als „Kolloid" zurückbleibt. Schon nach einigen Stunden läßt sich mit Silbernitrat der Cl'-Ionengehalt und mit gelbem Blutlaugensalz der $Fe^{\cdot}$-Ionengehalt des Wassers nachweisen. Dieses muß täglich erneuert werden. Nach Verlauf einer Woche kann man annehmen, daß alles überschüssige Ferrichlorid herausdiffundiert ist, so daß man nun in dem Dialysator eine reine Lösung von kolloidalem Eisenhydroxyd hat.

Versuch 451. Man koche etwas kolloidale Eisenhydroxydlösung im Reagenzglas. Es fällt Ferrihydroxyd in fester Form aus. Einen solchen aus kolloidaler Lösung erhaltenen Niederschlag nennt man „Hydrogel"[1]) zum Unterschied von dem in der Lösung vorhandenen „Hydrosol"[1]).

Versuch 452. Ferrosulfatlösung wird mit einigen Tropfen Natriumcarbonatlösung versetzt. Es fällt weißes Ferrocarbonat aus:

$$FeSO_4 + Na_2CO_3 = FeCO_3 + Na_2SO_4$$

Der Niederschlag verwandelt sich aber an der Luft sehr schnell in braunes Ferrihydroxyd. In kohlensäurehaltigem Wasser löst sich Ferro-

[1]) Hydro = Wasser, gel = fest (gelidus, eigentlich „gefroren"), sol = gelöst (solutus, gelöst).

carbonat zu Ferrobicarbonat $\overset{II}{Fe}\begin{matrix} /HCO_3 \\ \backslash HCO_3 \end{matrix}$ auf. In dieser Form ist das Eisen in den bekannten Stahlquellen (Schwalbach, Spa) vorhanden, deren Gebrauch zur Erhöhung des Eisengehalts im Blut gegen anämische Zustände viel verordnet wird. Stahlquellen setzen an der Luft braune Flocken von Ferrihydroxyd ab, da sich das Ferrobicarbonat oxydiert.

Versuch 453. Eisen — am besten in Gestalt von zerschnittenen Klaviersaiten — wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst. Wenn kein Eisen mehr gelöst wird, filtriert man und dampft auf dem Wasserbad langsam ein. Man erhält blaßgrüne Krystalle von Ferrosulfat, $FeSO_4$.

$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2$$

Versuch 454. 20 g Ferrosulfat werden mit 10 g Ammoniumsulfat gemischt und in möglichst wenig heißem Wasser gelöst. Die filtrierte Lösung läßt man in einer Krystallisierschale erkalten. Es scheiden sich beim Verdunsten grüne Krystalle von Ferroammoniumsulfat $(NH_4)_2SO_4 + FeSO_4 + 6\,H_2O$ (Mohrsches Salz) aus. Man befreit die Krystalle durch Absaugen an der Pumpe von der anhaftenden Mutterlauge und trocknet sie zwischen Filtrierpapier.

Versuch 455. Wenn man das in dem Ferroammoniumsulfat enthaltene Ferrosulfat zu Ferrisulfat oxydiert, was z. B. mit Salpetersäure leicht geschehen kann, so gelangt man zu einer Verbindung vom Typus der Alaune (S. 188). Sie hat nämlich die Zusammensetzung

$$(NH_4)_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 + 24\,H_2O,$$

ist also ein Eisenammoniumalaun, in dem das Al-Ion durch das ebenfalls dreiwertige Ferri-Ion ersetzt ist. Zu seiner Darstellung löst man 50 g Mohrsches Salz und 35½ g Ferrosulfat in 115 ccm Schwefelsäure (1,07 spez. Gew.). Die Lösung wird in eine Porzellanschale filtriert, mit 48 ccm Salpetersäure (1,12 spez. Gew.) versetzt und unter Umrühren zum Sieden erhitzt, bis kein Stickoxyd mehr entwickelt wird (im Abzug!). Dann prüft man, indem man im Reagenzglas eine Probe der Lösung mit einem Tropfen rotem Blutlaugensalz versetzt, ob alles Ferrosulfat zu Ferrisulfat oxydiert ist. Wenn noch eine Blaufärbung entsteht, ist noch nicht alles oxydiert. Man gibt dann noch ein paar Tropfen Salpetersäure zu und erhitzt von neuem. Schließlich dampft man bis zum Beginn der Salzhäutchenbildung ein und läßt auskrystallisieren. Es entstehen schöne, violette Oktaeder des Eisenammoniumalauns, die an der Pumpe von der Mutterlauge befreit und zwischen Filtrierpapier getrocknet werden.

Versuch 456. Eine Lösung von Ferrochlorid (Vers. 443) versetzt man mit einigen Tropfen Chlorwasser oder konzentrierter Salpetersäure

Die Flussigkeit farbt sich gelb, da das Ferro-Ion zu dem Ferri-Ion oxydiert wird. Die Lösung enthalt also jetzt Ferrichlorid.

$$2\,FeCl_2 + Cl_2 = 2\,FeCl_3$$

Hieraus ist ersichtlich, daß man auch von einer Oxydation spricht, wenn nicht eine Verbindung mit dem Sauerstoff in Frage kommt, sondern wenn einem Ion eine größere elektrische Ladung erteilt wird, so daß es eine höhere Wertigkeit annimmt, umgekehrt spricht man auch dann von einer Reduktion, wenn ein Ion nach Verlust einer oder mehrerer elektrischer Ladungen eine niedrigere Wertigkeitsstufe annimmt.

Versuch 457. Einige Nagel oder zerschnittene Klaviersaiten werden in einer Flasche mit verdunnter Ferrichloridlösung übergossen Man läßt die Flasche gut verkorkt stehen Nach einigen Tagen wird man finden, daß die Lösung eine schwach grunliche Farbe angenommen hat, sie ist zu Ferrochlorid reduziert worden

$$2\,FeCl_3 + Fe = 3\,FeCl_2$$

Das gleiche bewirkt Wasserstoff in statu nascendi

$$\underbrace{Fe\ \ + 3\,Cl'}_{FeCl_3} + H = \underbrace{Fe\ \ + 2\,Cl'}_{FeCl_2} + HCl$$

Versuch 458. Zu einer Ferrosulfatlösung gibt man einige Tropfen Schwefelammonium Es fallt schwarzes Ferrosulfid aus, das in verdünnten Sauren leicht löslich ist

$$FeSO_4 + (NH_4)_2S = FeS + (NH_4)_2SO_4$$

In Ionengleichungen.

$$Fe\ \ SO_4'' + 2\,(NH_4)^{\cdot} + S'' = FeS + (NH_4)_2SO_4$$

Aus einer Ferrisalzlösung fallt Schwefelammonium ebenfalls Ferrosulfid Dabei scheidet sich aber gleichzeitig Schwefel aus, wie aus folgenden Reaktionsgleichungen hervorgeht

$$2\,FeCl_3 + 3\,(NH_4)_2S = 2\,FeS + 6\,NH_4Cl + S$$

In Ionengleichungen:

$$2\,Fe^{\cdot}\ \ + 3\,Cl' + 6\,(NH_4)\ \ + 3\,S'' = 2\,FeS + 6\,NH_4Cl + S$$

Die beiden positiven Ladungen, die dadurch frei werden, daß zwei Ferri-Ionen zu zwei Ferro-Ionen reduziert werden

$$(\underbrace{Fe\ \ ^{\cdot} + Fe\ \ }_{6\ \text{Ladungen}}) = (\underbrace{Fe\ \ + Fe\ \ }_{4\ \text{Ladungen}}),$$

werden dazu benutzt, um die zwei negativen Ladungen eines Schwefel-Ions zu neutralisieren, das dadurch aus dem Ionenzustand in die Molekulform ubergeht (siehe S 43) und infolgedessen ausfallt

$$S'' + 2\oplus = 2\,S\ ^{1)}$$

1) Das Zeichen ⊕ bedeutet eine positive Ladung, d h ein positives Elektron (siehe S 44)

Der ausgeschiedene Schwefel löst sich im überschüssigen Schwefelammonium zu Polysulfid (S. 358).

Versuch 459. Zu einer Auflösung von Ferrosulfat fügt man einen Tropfen Rhodankaliumlösung. Es wird kaum ein Farbenumschlag eintreten. Nun setze man einen Tropfen Chlorwasser oder Salpetersäure zu, so daß das Ferrosulfat zu Ferrisulfat oxydiert wird. Sofort färbt sich die Lösung tief blutrot. Dies ist eine sehr empfindliche Reaktion auf das Ferri-Ion.

Versuch 460. Man löst 50 g Ferrocyankalium (gelbes Blutlaugensalz) in 200 ccm Wasser und fügt unter Umschwenken langsam 9½ g Brom zu (im Abzug!). Man gebe erst dann wieder Brom zu, wenn der vorher eingetragene Teil gelöst ist. Das Ferrocyankalium wird durch das Brom zu Ferricyankalium oxydiert, was sich dadurch zu erkennen gibt, daß sich die Lösung allmählich grüngelb färbt. Nachdem alles Brom zugegeben ist, prüft man mit Ferrichlorid, ob kein Ferrocyankalium mehr vorhanden ist. Sollte noch eine Fällung von Berlinerblau erfolgen, so setzt man Bromwasser bis zur völligen Oxydation zu. Man hüte sich aber vor einem Überschuß an Brom (eine bei der Prüfung mit Ferrichlorid eintretende bräunliche Färbung schadet nichts). Bei Anwesenheit von zu viel Brom entsteht ein grünlicher Niederschlag. Man gibt dann verdünnte Kalilauge zu, bis er wieder gelöst ist. Wenn die Oxydation vollständig ist, wird in der Abdampfschale zum Sieden erhitzt, eingedampft und zur Krystallisation hingestellt. Man erhält schöne, dunkelrote Krystalle von Ferricyankalium, $K_3[FeCN_6]$ (rotes Blutlaugensalz).

$$2\,K_4[FeCN_6] + Br_2 = 2\,K_3[FeCN_6] + 2\,KBr$$

Versuch 461. In 2 Reagenzgläser a und b bringt man etwas Ferrosulfat- (a) und Ferrichloridlösung (b). Wenn man nun a mit einigen Tropfen Ferricyankalium- und b mit Ferrocyankaliumlösung versetzt, erhält man in a einen Niederschlag von Turnbulls Blau und in b einen solchen von Berlinerblau. Beide Reaktionen sind äußerst empfindlich.

Versuch 462. 10 g Eisenpulver werden in der Reibschale mit 20 g Salpeter zusammengerieben. Man füllt das Gemisch in einen hessischen Tiegel, erhitzt es mit der Gebläseflamme möglichst stark und entzündet es mit einem hineingesteckten Stück Magnesiumdraht. Unter lebhaftem Funkensprühen (Schutzbrille!) wird das Eisen oxydiert. Nach dem Erkalten wirft man den Tiegel in Wasser. Es entsteht eine tief kirschrote Lösung von Kaliumferrat, K_2FeO_4 (Eisensaures Kalium).

$$Fe + 2\,KNO_3 = K_2FeO_4 + 2\,NO$$

Da diese Verbindung aber sehr unbeständig ist, wollen wir sie in das beständigere Bariumferrat überführen. Man filtriert von dem un-

gelösten Ruckstanden ab und versetzt das Filtrat so lange mit Bariumchlorid, als noch ein brauner Niederschlag entsteht Man saugt ihn an der Pumpe ab, trocknet ihn schnell, indem man ihn — noch im Saugtrichter — mit absolutem Alkohol ubergießt, und hebt ihn — am besten in einer Einschmelzflasche — auf Er besteht aus Bariumferrat, $BaFeO_4$, und ist trocken und vor Luft geschutzt gut haltbar

Kobalt

Versuch 463. Kobaltmetall kann zwar nach der Thermitreaktion gewonnen werden, jedoch wurden die Kosten des Verfahrens bei dem hohen Preis des Kobaltoxyds zu bedeutend Wir stellen uns deshalb eine kleine Menge Kobalt auf billigere Weise her Eine Lösung von Kobaltnitrat oder Kobaltichlorid wird mit Kaliumoxalat versetzt Es entsteht ein Niederschlag von Kobaltooxalat, CoC_2O_4, den man abfiltriert, auswascht und trocknet Dann gluht man ihn in einem Porzellantiegel mit dem Bunsenbrenner, wobei er Kohlendioxyd abgibt und in metallisches Kobalt übergeht

$$CoC_2O_4 = Co + 2\,CO_2$$

Das Metallpulver wird vom Magneten angezogen Kobalt ist in sehr fein verteiltem Zustand haufig pyrophorisch (S 446)

Versuch 464. Man gibt in einem Reagenzglas etwas Kobaltonitratlösung mit Natronlauge zusammen Es fallt erst blaues, basisches Nitrat aus, das nach einiger Zeit in rötliches Kobaltohydroxyd, $Co(OH)_2$, übergeht Die Umwandlung wird durch Erhitzen beschleunigt

Versuch 465. Durch Kobaltohydroxyd, das in einem halben Reagenzglas Wasser aufgeschwemmt ist, blase man mit dem Geblase einen Luftstrom Nach einigen Minuten wird die rötliche Farbe des Hydroxydes in braun ubergegangen sein, da es sich unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs zu Kobaltihydroxyd oxydiert hat

$$4\,Co(OH)_2 + O_2 + 2\,H_2O = 4\,Co(OH)_3$$

Ebenso wie Luftsauerstoff wirken auch andere Oxydationsmittel (Chlor- und Bromwasser usw)

Versuch 466. Eine Kobaltosalzlosung wird mit Ammoniak versetzt Es entsteht ein blauer Niederschlag von basischem Salz, der sich im Überschuß von Ammoniak zu einem Komplexsalz lost

Versuch 467. Kobaltosalze geben beim Erhitzen Wasser ab und werden dunkelbraun, wahrend sie in wasserhaltigem Zustand rotlich sind Man bereitet sich eine sehr verdunnte Auflosung von Kobaltochlorid und schreibt damit auf Papier Die Schriftzuge sind nicht sichtbar Nun erwarme man das Blatt uber der Bunsenflamme Die

Schriftzüge kommen dunkelblau zum Vorschein und verschwinden beim Erkalten wieder, da das Kobaltochlorid aus der Luft Wasser anzieht (sympathetische Tinte).

Versuch 468. Kobaltochloridlösung wird mit Schwefelammonium versetzt. Es fällt schwarzes Kobaltosulfid, CoS aus, das sich in stark verdünnter Salzsäure nicht löst. Ebenso verhält sich das gleichfalls schwarze Nickelosulfid, während alle andern Sulfide der Metalle der Schwefelammoniumgruppe in verdünnter Salzsäure löslich sind. Man hat also in der Salzsäure ein bequemes Mittel zur Trennung der Sulfide des Kobalts und Nickels von den übrigen.

Versuch 469. Kobaltonitratkrystalle werden in einem Porzellantiegel möglichst stark erhitzt. Es bleibt ein schwarzes Pulver zurück, das Kobaltikobaltooxyd, Co_3O_4. Wenn man nur sehr gelinde erhitzt, kann man auch Kobaltioxyd, Co_2O_3, als braunschwarzes Pulver erhalten, das bei höherer Temperatur unter Abgabe von Sauerstoff in die Verbindung Co_3O_4 übergeht.

$$6\,Co_2O_3 = 4\,Co_3O_4 + O_2$$

Versuch 470. Kobaltihydroxyd wird gelinde erhitzt. Es geht dabei in Kobaltioxyd, Co_2O_3, über. — Ein anderer Teil des Hydroxydes wird in verdünnter Salzsäure gelöst. Es entsteht eine braune Lösung von Kobaltichlorid, die indessen sehr unbeständig ist und bald unter Abspaltung von Chlor in Kobaltochlorid übergeht.

$$2\,CoCl_3 = 2\,CoCl_2 + Cl_2$$

Hier verhält sich das Kobalt also gerade umgekehrt wie das Eisen.

Versuch 471. Eine merkwürdige Einwirkung übt das Kobaltihydroxyd auf Chlorkalk aus. Man löse etwas Chlorkalk in Wasser, gebe einige Tropfen Kobaltonitrat oder Kobaltochloridlösung zu und erwärme. Es fällt schwarzes Kobaltihydroxyd aus, und es entwickelt sich ein Gas, das leicht als Sauerstoff erkannt wird. Der Sauerstoff stammt aus dem Chlorkalk, der nach Gleichung

$$2\,CaOCl_2 = 2\,CaCl_2 + O_2$$

zerfällt. Dadurch wird zunächst aus dem Kobaltosalz Kobaltihydroxyd gebildet, und dieses wirkt dann katalytisch, indem es den weiteren Zerfall des Chlorkalks in Calciumchlorid und Sauerstoff veranlaßt, wobei es selbst nicht im mindesten verändert wird.

Versuch 472. Eine Kobaltochloridlösung wird mit Essigsäure angesäuert und mit einigen Tropfen einer Auflösung von Kaliumnitrit versetzt. Es entsteht ein gelber krystallinischer Niederschlag von Kaliumkobaltihexanitrit, $K_3[Co(NO_2)_6]$. Das Salz ist, wie die eckige Klammer in der Formel zeigt, ein Komplexsalz.

Versuch 473. Wir wollen jetzt eine Lösung von Natriumkobaltihexanitrit darstellen. Der Verlauf der einzelnen Reaktionen sieht etwas kompliziert aus, ist aber nicht schwer verständlich.

1. Kobaltonitrat bildet mit Natriumnitrit Kobaltonitrit und Natriumnitrat nach der einfachen Umsetzungsgleichung

$$Co(NO_3)_2 + 2\,NaNO_2 = Co(NO_2)_2 + 2\,NaNO_3$$

2. Aus zwei weiteren Molekülen Natriumnitrit wird mit Essigsäure Stickstoffsesquioxyd freigemacht. Dabei entsteht neben essigsaurem Natrium (Natriumacetat) auch Wasser:

$$2\,NaNO_2 + 2\,\underset{\text{Essigsäure}}{HC_2H_3O_2} = N_2O_3 + 2\,\underset{\text{Natriumacetat}}{NaC_2H_3O_2} + H_2O$$

3. Das Kobaltonitrit wird durch das Stickstoffsesquioxyd zu Kobaltinitrit oxydiert:

$$Co(NO_2)_2 + N_2O_3 = Co(NO_2)_3 + NO$$

4. Kobaltinitrit bildet mit 3 Molekülen Natriumnitrit Natriumkobaltihexanitrit:

$$Co(NO_2)_3 + 3\,NaNO_2 = Na_3[Co(NO_2)_6]$$

Wenn wir diese 4 Teilreaktionen in eine Gleichung zusammenfassen, dann erhalten wir:

$$Co(NO_3)_2 + 7\,NaNO_2 + 2\,HC_2H_3O_3 = Na_3[Co(NO_2)_6] + 2\,NaNO_3 + 2\,NaC_2H_3O_3 + NO + H_2O$$

25 g Kobaltnitrat werden in 37 ccm Wasser gelöst. Dazu gießt man eine Lösung von 25 g reinem Natriumnitrit in 37 ccm Wasser, und fügt langsam und unter fortwährendem Umrühren 10 ccm stärkste Essigsäure („Eisessig") zu. Man füllt das Gemisch in eine Flasche und läßt gut verkorkt 24 Stunden stehen. Dann filtriert man von dem gelben Niederschlag, der sich fast immer gebildet haben wird, ab und hebt das dunkelbraune Filtrat gut verkorkt auf.

Versuch 474. Man bereitet eine sehr verdünnte Auflösung irgendeines Kaliumsalzes und gibt einen Tropfen der im vorigen Versuch dargestellten Natriumkobaltihexanitritlösung zu. Es entsteht sofort ein gelber Niederschlag von Kaliumkobaltihexanitrit — der gleiche, von dem auch die Natriumkobaltihexanitritlösung abfiltriert werden mußte. Da das zu ihrer Darstellung verwandte Natriumnitrit immer Kalium enthält, konnte er sich schon während ihrer Bereitung bilden. Diese Reaktion auf $K^{\cdot}$ ist sehr empfindlich. Das Ammonium-Ion $NH_4^{\cdot}$ reagiert aber ebenfalls unter Bildung eines gelben Niederschlags (vgl. Vers. 381).

$$3\,KBr + Na_3[Co(NO_2)_6] = K_3[Co(NO_2)_6] + 3\,NaBr$$

Versuch 475. Um auch eines der komplizierten Kobaltammoniaksalze (S. 206) kennen zu lernen, wollen wir die Herstellung von „Ammoniumkobaltitetranitritodiamin" in Angriff

nehmen, obgleich der Versuch schwierig ist. Der Körper hat die Zusammensetzung $NH_4[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]$. Mit „tetranitrito" wird die in dem komplexen Ion 4 mal enthaltene Nitritgruppe NO_2', mit „Diamin" die zweimal vorhandene „Amingruppe" NH_3 bezeichnet. — Die komplizierte Verbindung wird gewonnen, indem man durch Einwirkung von Natriumnitrit und Ammoniumchlorid auf Kobaltochlorid Kobaltonitrit herstellt und dieses durch Luftsauerstoff zu Kobaltinitrit oxydiert, das dann mit einem Überschuß von Ammoniak und Natriumnitrit in das Komplexsalz übergeführt wird. 25 g Ammoniumchlorid werden mit 35 g Natriumnitrit gemischt und unter Erwärmen in 187 ccm Wasser gelöst. Nachdem die Flüssigkeit kalt geworden ist, gibt man erst $7^1/_2$ ccm Ammoniak (spez. Gew. 0,925) und dann 25 g in 50 ccm Wasser gelöstes Kobaltochlorid unter Umrühren zu. Die Flüssigkeit, die eine weinrote Farbe annimmt und sich etwas trübt, wird auf drei Waschflaschen verteilt, die man hintereinander an die Saugpumpe schaltet, um so $^1/_2$ Stunde lang einen kräftigen Luftstrom durch die Flüssigkeit zu saugen. Alle 10 Minuten vertausche man die Plätze der Flaschen, so daß nach Ablauf der halben Stunde jede von ihnen einmal an erster Stelle gestanden hat. Dadurch wird eine gleichmäßige Oxydation erzielt, da sie natürlich in der Flasche am kräftigsten ist, in die die Luft zuerst eintritt. Schließlich filtriert man und läßt in flachen Schalen auskrystallisieren. Nach ein bis zwei Tagen wird man schöne braune Krystalle des Salzes vorfinden. Nach Absaugen der Mutterlauge trocknet man sie auf einem Tonteller. Von einer gleichzeitig entstehenden hellgelben Verbindung trennt man sie am besten, indem man den hellgelben, feinpulverigen Fremdkörper nach dem Trocknen wegbläst, da man durch Umkrystallisieren zu große Verluste erleiden würde. — Über die Kobalt-Boraxperle siehe S. 134.

Nickel

Versuch 476. Zu der Lösung eines Nickelosalzes gibt man so lange Natronlauge, als noch ein grünlicher, voluminöser Niederschlag entsteht. Er besteht aus Nickelohydroxyd, $Ni(OH)_2$, und unterscheidet sich von dem Kobaltooxyd dadurch, daß er durch den Luftsauerstoff nicht oxydiert wird.

Versuch 477. Etwas gut ausgewaschenes Nickelohydroxyd wird im Porzellantiegel geglüht. Es bleibt ein graugrünes Pulver zurück, das aus Nickelooxyd (Nickeloxydul), NiO, besteht.

Versuch 478. Man stellt nach Versuch 476 Nickelohydroxyd dar und fügt zu der Lösung etwas Chlor- oder Bromwasser. Das Hydroxyd färbt sich schwarz, da es zu Nickelihydroxyd, $Ni(OH)_3$, oxydiert wird.

Versuch 479. Etwas Nickelihydroxyd oder Nickelonitrat wird vorsichtig erhitzt, bis man einen schwarzen, pulverförmigen Ruckstand erhalten hat Dies ist Nickelioxyd (Nickeloxyd), Ni_2O_3 Es gibt sehr leicht Sauerstoff ab und geht dadurch in Nickelooxyd uber

Versuch 480. Man erwarme Nickelioxyd mit verdünnter Salzsaure Man wird bald einen starken Chlorgeruch bemerken, wahrend die Flüssigkeit Nickelochlorid gelöst enthalt (S 205)

$$\text{I} \quad 2\,Ni_2O_3 + 4\,HCl = 4\,NiO + 2\,H_2O + 2\,Cl_2$$
$$\text{II} \quad 4\,NiO + 8\,HCl = 4\,NiCl_2 + 4\,H_2O$$

Diese beiden Teilreaktionen geben in einer Gleichung

$$2\,Ni_2O_3 + 12\,HCl = 4\,NiCl_2 + 6\,H_2O + 2\,Cl_2$$

Versuch 481. Man befeuchte eine Boraxperle mit etwas Nickelsalzlösung und erhitze sie in der Oxydationsflamme des Bunsenbrenners Die Perle farbt sich braun, da Nickelihydroxyd gebildet wird In der Reduktionsflamme erhitzt erscheint die Perle grau bis farblos Manchmal kann man kleine Nickelflitterchen in ihr erkennen

Versuch 482. Eine Losung von Nickelchlorid (wenn man einfach von Nickelsalzen spricht, sind immer die der — o-Reihe gemeint, da Salze des dreiwertigen Nickels ja kaum bestandig sind) wird mit Ammoniak versetzt Es fallt ein grünes basisches Chlorid aus·

$$NiCl_2 + NH_4OH = Ni(OH)Cl + NH_4Cl,$$

das im Überschuß von Ammoniak zu einer Art „komplexem Hydroxyd" löslich ist (vgl bei Kadmium, Vers 411)

$$Ni(OH)Cl + 7\,NH_4OH = [Ni(NH_3)_6](OH)_2 + NH_4Cl + 6\,H_2O$$

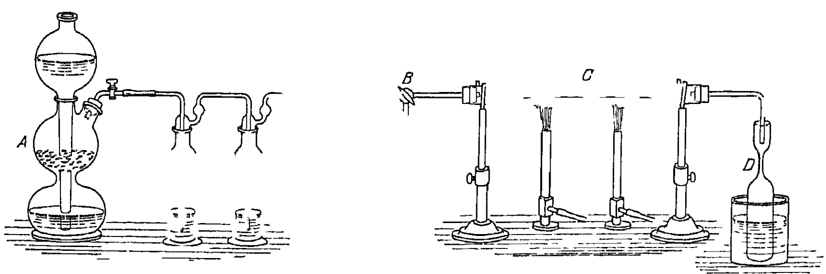
Diese komplexe Nickelverbindung dissoziiert in $(Ni(NH_3)_6]$ und $2\,OH'$ Ähnlich verhalt sich ubrigens auch Kobalt, nur ist bei diesem das komplexe Ion dreiwertig, bindet also auch drei Hydroxylgruppen.

Über die Cyanide des Nickels und Kobalts vgl Versuch 116

Versuch 483. Eine Nickelsalzlosung wird mit Schwefelammonium versetzt Es fallt schwarzes Nickelsulfid aus Diese Verbindung neigt sehr dazu, eine braungefarbte, kolloidale Lósung zu bilden Um in solchem Fall das Sulfid als Hydrogel (S 448) auszufallen, gibt man eine Messerspitze Chlorammonium zu und erhitzt zum Sieden

Versuch 484. Die Darstellung des sehr interessanten Nickeltetracarbonyls pflegt haufig zu mißlingen Das liegt daran, daß beim Erhitzen des fein verteilten Nickels meist etwas Nickeloxyd gebildet wird, auf das das Kohlenoxyd nicht mehr so leicht einwirkt Man muß also sorgfaltig jede Oxydationsmoglichkeit auszuschalten versuchen Zunachst bereitet man fein verteiltes Nickel

Ein Rohr aus schwer schmelzbarem Glas (Fig. 214) enthält 10—20 g trocknes Nickeloxyd, das man nach Versuch 477 dargestellt hat. Durch einen Dreiweghahn B steht das Rohr mit zwei Gasentwicklungsapparaten in Verbindung: einem Wasserstoffentwicklungsapparat A und einem Kohlenoxydentwicklungsapparat E. Je nach der Stellung des Hahnes B ist es möglich, eines der beiden Gase durch das Rohr C zu leiten. Man erhitzt C mit ein paar Bunsenbrennern auf ganz schwache Rotglut (300—400°) und stellt B so, daß ein Wasserstoffstrom durch



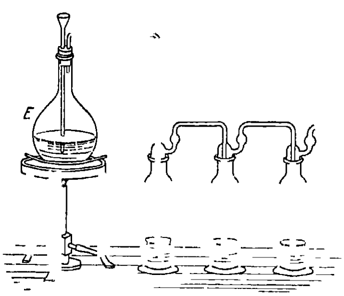


Fig. 214.
Darstellung von Nickeltetracarbonyl.

den Apparat geht. Dadurch wird das Nickeloxyd zu Nickel reduziert. Man klopfe ab und zu an das Rohr, um immer neue Teile des Pulvers mit dem Gas in Berührung zu bringen. Wenn alles reduziert ist, läßt man abkühlen, ohne aber den Wasserstoffstrom zu unterbrechen. (Das Gas wird in einer Waschflasche mit Wasser gewaschen und in einer zweiten mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Das bei der Reduktion gebildete Wasser treibt man durch vorsichtiges Erhitzen in ein bei D untergesetztes Becherglas. Auf keinen Fall darf das Nickelpulver feucht werden!) Wenn das Rohr C nur noch 80—100° warm ist, stellt man den Wasserstoffstrom ab, und leitet statt dessen Kohlenoxyd ein. Man muß die Gasentwicklung schon einige Minuten vorher in Gang bringen und sich durch Auffangen einer Probe im Reagenzglas davon überzeugen, daß reines Kohlenoxyd entwickelt wird. Dann verbindet man — so lange noch der Wasserstoffstrom im Gang ist — E mit B, stellt den Wasserstoff ab und dreht B sofort so, daß Kohlenoxyd nach C gelangt. Dies muß alles innerhalb weniger Sekunden geschehen, damit keine Luft in den Apparat ge-

langt. Um jede Möglichkeit einer Oxydation auszuschließen, muß ferner das Kohlenoxyd auf besondere Weise gereinigt werden. Man entwickelt das Gas nach Vers. 310 aus 50 g Oxalsäure und konzentrierter Schwefelsäure. Zunächst wird es in einer Waschflasche mit Wasser gewaschen, dann in einer zweiten mit Kali- oder Natronlauge von Kohlendioxyd befreit, und in einer dritten, die mit einer Auflösung von Pyrogallussäure in Kalilauge beschickt ist, wird etwa beigemengter Luftsauerstoff zurückgehalten. Es ist gut, dann noch einmal eine vierte Waschflasche mit Wasser vorzuschalten. Die Temperatur des Rohres C muß dauernd zwischen 80—100° gehalten werden, was am sichersten mit der in Versuch 343 angegebenen Wasserdampf-Heizvorrichtung geschieht. Der Kohlenoxydstrom soll so stark sein, daß in der Sekunde 2—3 Blasen die Waschflaschen passieren. Das gebildete Nickeltetracarbonyl wird in einer Einschmelzflasche D aufgefangen, die in kleingestoßenem Eis steht. Das Tetracarbonyl ist zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, da aber sein Dampf sehr giftig und explosiv ist (deshalb unter dem Abzug und mit großer Vorsicht arbeiten!), soll durch die starke Abkühlung ein Verdampfen möglichst vermieden werden. Aus demselben Grunde muß auch die Flasche zugeschmolzen werden, so lange sie noch im Eis steht (Vorsicht!).

Mangan

Versuch 485. Manganmetall läßt sich nach der Thermitreaktion erhalten. Man mischt [1]) 50 g Manganomanganioxyd mit 20 g feinem Aluminiumgrieß und entzündet die Masse in einem hessischen Tiegel nach der in Versuch 449 gegebenen Vorschrift. Der Metallregulus wird natürlich um so schöner, je mehr von dem Gemisch man anwendet. Wenn man mit größeren Mengen arbeitet, setzt man erst die Reaktion mit etwa 100 g in Gang und gibt dann den Rest löffelweise zu.

$$3\,Mn_3O_4 + 8\,Al = 4\,Al_2O_3 + 9\,Mn.$$

Versuch 486. Man übergieße in einem Becherglas 10 g Braunsteinpulver mit verdünnter Schwefelsäure und erhitze. Es entwickelt sich Sauerstoff, und die Lösung enthält Manganosulfat, $MnSO_4$.

$$2\,MnO_2 + 2\,H_2SO_4 = 2\,MnSO_4 + 2\,H_2O + O_2$$

Man filtriert von ungelösten Rückständen ab, dampft das Filtrat ein und läßt auskrystallisieren. Man erhält schön rosafarbene Krystalle von Manganosulfat.

[1]) Thermitgemische zur Darstellung von Mangan, Chrom, Eisen usw. sind, ebenso wie Zündkirschen und anderer Zubehör, zu billigem Preis von M. Kähler & Martini, Berlin W, Wilhelmstr. 50, zu beziehen.

Versuch 487. Eine Manganosulfatlosung wird mit Natronlauge versetzt Es fallt weißes Manganohydroxyd, $Mn(OH)_2$, aus, das an der Luft bald braun wird, indem es sich zu hoheren Hydroxyden oxydiert

Versuch 488. Manganosulfid erhalt man durch Fallen einer Manganosalzlosung mit Schwefelammonium

$$MnSO_4 + (NH_4)_2S_4 = MnS + (NH_4)_2SO_4$$

Es stellt einen fleischfarbenen Niederschlag dar, der sich beim Kochen und langeren Stehen dunkelgrun farbt (siehe S 207)

Versuch 489. Durch Behandlung mit starken Oxydationsmitteln kann man das fast farblose Mangano-Ion Mn in das tiefviolette Permanganat-Ion MnO_4' uberfuhren Man erhitze in einem Reagenzglas etwas mit Salpetersaure angesauerte Manganosulfatlosung mit einem Gramm Bleisuperoxyd Nachdem man einige Sekunden im Sieden erhalten hat, filtriert man Das Filtrat ist tief violett gefarbt Dies ist eine sehr empfindliche Reaktion auf Mangan, die indessen nur dann gelingt, wenn keine Salzsaure zugegen ist Sonst wurde namlich das Bleisuperoxyd in Bleichlorid verwandelt, konnte also nicht mehr oxydierend wirken

$$2\,MnSO_4 + 5\,PbO_2 + 6\,HNO_3 = 2\,HMnO_4 + 2\,PbSO_4 + 3\,Pb(NO_3)_2 + 2\,H_2O$$

Versuch 490. Eine Boraxperle wird mit Manganosalzlosung befeuchtet und in der Oxydationsflamme erhitzt Sie erscheint amethystfarben bis braun In der Reduktionsflamme ist sie farblos

Versuch 491. Unter dem Abzug wird etwas Mangansuperoxyd in verdunnter Salzsaure gelost Man filtriert und versetzt das aus Manganochlorid bestehende Filtrat mit Kalkwasser Wahrend man — am besten im Reagenzglas — zum Sieden erhitzt, leitet man mit dem Geblase einen kraftigen Luftstrom durch die Flussigkeit, in der sich zunachst ein Niederschlag von Manganohydroxyd gebildet hat Das Hydroxyd wird durch den Luftstrom oxydiert und vereinigt sich mit dem Calciumhydroxyd zu Calciummanganit, das als dunkelbrauner bis schwarzer Schlamm zu Boden sinkt Man filtriert den Niederschlag ab und uberzeugt sich, daß er Salzsaure wieder zu Chlor und Wasser oxydieren kann (Weldonsches Regenerationsverfahren des Braunsteins, S 208)

Versuch 492. Man reibt in der Reibschale gleiche Teile Pottasche und Salpeter zusammen und schmilzt das Gemisch im Porzellantiegel In die flussige Masse wirft man etwas Braunstein und ruhrt mit einem Platindraht ab und zu um Nach dem Erkalten wird man einen tief

grünen Schmelzkuchen vorfinden, der sich mit grüner Farbe in Wasser löst. Die Lösung enthält Kaliummanganat, K_2MnO_4:

$$MnO_2 + K_2CO_3 + KNO_3 = K_2MnO_4 + KNO_2 + CO_2$$

Man filtriert von ungelöst gebliebenen Teilen ab und läßt das Filtrat an der Luft stehen. Nach und nach schlägt die grüne Farbe der Lösung in violett um (Mineralisches Chamäleon S. 209), da das Mangansäure-Ion MnO_4'' in das Permanganat-Ion MnO_4' verwandelt wird.

$$3\,K_2MnO_4 + 2\,H_2O = 2\,KMnO_4 + MnO_2 + 4\,KOH.$$

Augenblicklich tritt die Umwandlung in Permanganat ein, wenn man die Manganatlösung mit einer Substanz versetzt, die $H^{\cdot}$-Ionen liefert. Dies kann also nur eine Säure sein.

Versuch 493. Man füge zu einer Kaliummanganatlösung einige Tropfen Essigsäure oder Salpetersäure. Es entsteht sofort violettes Kaliumpermanganat:

$$3\,K_2MnO_4 + 4\,HNO_3 = 2\,KMnO_4 + MnO_2 + 4\,KNO_3 + 2\,H_2O$$

Wenn man nur die an der Reaktion beteiligten Ionen berücksichtigt, so ergibt sich folgende Gleichung:

$$2\,MnO_4'' + MnO_4'' + 4\,H^{\cdot} = 2\,MnO_4' + MnO_2 + 2\,H_2O$$

Es reagieren 3 Manganat-Ionen MnO_4'' (hier des besseren Verständnisses wegen $2\,MnO_4'' + MnO_4''$ geschrieben) mit den 4 von den 4 Molekülen Säure stammenden Wasserstoff-Ionen $H^{\cdot}$ so, daß die Wasserstoff-Ionen 2 Sauerstoffatome eines Manganat-Ions binden, dadurch geht das Manganat-Ion unter Abgabe seiner beiden negativen Ladungen in molekulares Mangandioxyd über. Die beiden freigewordenen elektrischen Ladungen werden zur Neutralisation der positiven Ladung zweier Wasserstoff-Ionen gebraucht:

$$\text{I}\quad MnO_4'' + 2\,H^{\cdot} = MnO_2 + H_2 + O_2$$

Die beiden anderen Wasserstoff-Ionen holen sich die zu ihrer Neutralisation erforderlichen 2 negativen Ladungen von 2 weiteren Manganat-Ionen, die dadurch zu Permanganat-Ionen werden:

$$\text{II}\quad 2\,MnO_4'' + 2\,H^{\cdot} = 2\,MnO_4' + H_2,$$
$$(2\,H^{\cdot} + 2\ominus = H_2)$$[1],

und der bei den Reaktionen I und II freigewordene Wasserstoff und Sauerstoff vereinigt sich in statu nascendi zu Wasser.

Versuch 494. In einem Reagenzglas gebe man zu einer mit etwas Schwefelsäure angesäuerten Kaliumpermanganatlösung ein paar Tropfen

[1]) Vgl. Anmerkung auf S. 450.

schweflige Säure. Die Flüssigkeit entfärbt sich sofort, da das Permanganat unter Abgabe von Sauerstoff in farbloses Manganosulfat übergeht:

$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 + 5\,H_2SO_3 = 2\,MnSO_4 + 5\,H_2SO_4 + K_2SO_4 + 3\,H_2O$$

Die 5 Moleküle Schwefelsäure stammen natürlich von der schwefligen Säure, die durch das Permanganat oxydiert wurde, während die ursprünglich zugesetzte Schwefelsäure zur Bildung von Mangano- und Kaliumsulfat verbraucht worden ist. Würde man keine Schwefelsäure zusetzen oder in alkalischer Lösung arbeiten, dann würde sich Braunstein abscheiden:

$$2\,KMnO_4 + H_2O + 3\,H_2SO_3 = 2\,MnO_2 + 2\,KOH + 3\,H_2SO_4$$

Das Interessante an der Reduktion des Kaliumpermanganats in saurer Lösung ist die Tatsache, daß das Mangan dabei aus dem elektronegativen Säurezustand in den elektropositiven basischen übergeht. Denn aus MnO_4' des Permanganats wird das Mangano-Ion $Mn^{\cdot\cdot}$ im Manganosulfat.

Versuch 495. Wie leicht das Kaliumpermanganat Sauerstoff abgibt, zeigt folgender Versuch: man gieße eine ziemlich starke Permanganatlösung auf einen Bogen Filtrierpapier. Es entsteht ein Fleck, der infolge ausgeschiedenen Braunsteins braun gefärbt ist. Auch auf anderen organischen Substanzen — z. B. Haut — erzeugt Kaliumpermanganat braune Flecken.

Chrom

Versuch 496. Metallisches Chrom ist leicht nach dem Thermitverfahren zu erhalten, jedoch muß man mindestens 200—300 g des Thermitgemischs in der bei Mangan (Vers. 485) beschriebenen Weise verarbeiten, um einen zusammenhängenden Metallregulus zu erhalten, der dann durch Abfeilen von etwa anhaftender Schlacke befreit wird. Man nimmt 1 Teil Aluminiumgrieß auf 3 Teile Chromioxyd.

$$Cr_2O_3 + 2\,Al = Al_2O_3 + 2\,Cr$$

Versuch 497. Eine Chromisalzlösung (Chromalaun oder Chromisulfat) wird mit Natronlauge versetzt. Es fällt graublaues Chromihydroxyd aus, das an der Saugpumpe abfiltriert wird.

$$Cr_2(SO_4)_3 + 6\,NaOH = 2\,Cr(OH)_3 + 3\,Na_2SO_4$$

Versuch 498. Man füge so lange Chromihydroxyd zu Salzsäure, als noch gelöst wird. Man erhält so eine grüne Chromichloridlösung.

$$Cr(OH)_3 + 3\,HCl = CrCl_3 + 3\,H_2O$$

Nun säuert man mit einigen Tropfen Salzsäure an, gibt etwas granuliertes Zink zu und erhitzt. Es entwickelt sich Wasserstoff, der in statu

nascendi das Chromichlorid zu Chromochlorid reduziert Man kann es daran erkennen, daß sich die Farbe der Losung andert Chromochlorid ist sehr unbestandig und verwandelt sich bald wieder in Chromichlorid

Versuch 499. 10 g Ammoniumdichromat werden in einem hessischen Tiegel erhitzt. Das Salz zersetzt sich unter zischendem Geräusch in Chromioxyd, Wasser und Stickstoff Das Chromioxyd bleibt in Gestalt eines grünen Pulvers zuruck

$$(NH_4)_2 Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + 4 H_2O + N_2$$

Versuch 500. Man ubergieße etwas Chromihydroxyd mit Natronlauge Es löst sich auf, da es, ahnlich wie Aluminiumhydroxyd, amphoteren Charakter hat und gegenuber starken Basen in die Ionen 3 H und CrO_3''' zerfallt Diese — nicht isolierte, sondern nur in Ionenform bekannte — „chromige Saure" H_3CrO_3 spaltet aber stets Wasser ab und bildet demnach Salze einer „metachromigen Saure" $HCrO_2$ ($K_3CrO_3 = HCrO_2 + H_2O$), die man gemeinhin „Chromite" nennt. So ist z. B der als Mineral vorkommende Chromeisenstein ein „Ferrochromit" $\overset{II}{Fe}\left\langle\begin{matrix} Cr_2O \\ Cr_2O \end{matrix}\right.$ Die Zusammensetzung der Alkalichromite ist nicht ganz sicher bestimmt — Man erhitze die in diesem Versuch dargestellte Natriumchromitlösung einige Minuten zum Sieden Es fallt wieder Chromihydroxyd aus, da bei höherer Temperatur Hydrolyse eintritt Dieses Verhalten unterscheidet die Chromite von den entsprechenden Aluminiumverbindungen Daß trotzdem Chrom große Verwandtschaft mit dem Aluminium besitzt, beweist die Fahigkeit seines Sulfats, Alaune zu bilden (S. 211)

Versuch 501 Man gewinnt den Kalium-Chromalaun am besten durch Reduktion von Kaliumdichromat mit Alkohol in schwefelsaurer Lösung. Alkohol hat die Zusammensetzung C_2H_6O Er gibt sehr leicht 2 Atome Wasserstoff ab, die in statu nascendi natürlich reduzierend wirken, und geht dadurch in „Aldehyd", C_2H_4O, uber, das einen charakteristischen, mohnartigen Geruch besitzt Die Reaktion verlauft nach der Gleichung

$$K_2Cr_2O_7 + 3 C_2H_6O + 4 H_2SO_4 + 17 H_2O$$
$$= K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 24 H_2O + 3 C_2H_4O.$$

In einer großen Porzellanschale werden 25 g pulverisiertes Kaliumdichromat unter Erwarmen in 200 ccm Wasser gelost Dann gibt man 80 ccm Schwefelsaure von 1,25 spez Gew zu Man darf die Saure nur langsam und unter Umruhren zugießen, da sich die Flussigkeit stark erhitzt Deshalb stellt man die Schale in Eis und wartet, bis die Mischung eine Temperatur unter 10^0 angenommen hat Dann gibt man aus einem

Tropftrichter langsam 15 ccm absoluten Alkohol zu Man muß fortwahrend mit einem Thermometer die Temperatur kontrollieren, die auf keinen Fall uber 40^0 steigen darf Wenn aller Alkohol verbraucht ist, gibt man noch einmal 8 ccm Schwefelsaure und $1\frac{1}{2}$ ccm Alkohol zu und gießt das Gemisch in eine Krystallisationsschale Man erhalt schone dunkelviolette Oktaeder von Chromalaun

Versuch 502. Das Chromtrioxyd laßt sich durch Zersetzung eines Dichromates mit Schwefelsaure erhalten Wir verwenden zu diesem Versuch Natriumdichromat, weil man mit ihm konzentriertere Losungen herstellen kann als mit Kaliumdichromat 50 g Natriumdichromat werden in 125 ccm Wasser gelost (Da das Salz sehr hygroskopisch ist, darf man es nicht lange an der Luft liegen lassen) Die Losung filtriert man in eine geraumige Porzellanschale und gibt langsam 150 ccm konzentrierte Schwefelsaure zu Das Gemisch erhitzt sich stark, und nach dem Erkalten krystallisiert Chromtrioxyd (Chromsaureanhydrid) in Form eines feinen, roten Krystallmehls aus Man filtriert an der Saugpumpe ab, verwendet aber an Stelle von Filtrierpapier Glaswolle, da Papier von der starken Schwefelsaure zerstort werden wurde Schließlich wascht man die Krystalle noch im Saugtrichter mit konzentrierter Salpetersaure, bis sich die Waschflussigkeit bei der Prufung mit Bariumchlorid frei von Schwefelsaure erweist, und trocknet sie auf einem Tonteller Dann werden sie rasch in ein gut schließendes Glas gefullt, da sie sehr hygroskopisch sind

$$Na_2Cr_2O_7 + 2\,H_2SO_4 = 2\,CrO_3 + 2\,NaHSO_4 + H_2O$$

Versuch 503 Chromtrioxyd gibt sehr leicht Sauerstoff ab und wird dadurch zu Chromoxyd Es wirkt also energisch oxydierend — Man bringt einige Krystallchen von Chromsaureanhydrid in eine Abdampfschale und laßt einen Tropfen Alkohol darauffallen Es tritt sofort Entzundung ein Nun gebe man bei einem zweiten Versuch gleich eine solche Menge Alkohol zu, daß die Entzundung vermieden wird Man wird den charakteristischen Aldehydgeruch (Vers 501) wahrnehmen

$$2\,CrO_3 + 3\,C_6H_6O = Cr_2O_3 + 3\,H_2O + 3\,C_6H_4O$$

Versuch 504. Man wiederholt den Versuch 492, nur mit dem Unterschied, daß man anstatt Braunstein Chromoxyd in die Salpeter-Pottascheschmelze wirft Man erhalt nach dem Erkalten einen gelben Schmelzkuchen, den man in Wasser auflost und von den Ruckstanden abfiltriert Das gelbe Filtrat ist eine Losung von Kaliumchromat, $KCrO_4$

Versuch 505. Eine Kaliumchromatlösung wird mit Silbernitrat versetzt Es fallt rotbraunes, in Sauren lösliches Silberchromat, Ag_2CrO_4, aus

$$K_2CrO_4 + 2\,AgNO_3 = Ag_2NO_3 + 2\,KNO_3.$$

Versuch 506. Zu einer Kaliumchromatlosung gibt man etwas Bleinitratlösung Es fallt gelbes Bleichromat aus (Chromgelb) Man filtriere ab und koche den Niederschlag mit Natronlauge Er geht in ein rotgefarbtes basisches Chromat uber (Chromrot) —

Die Chromsaure bildet, ebenso wie die Schwefelsaure, Saurechloride (S 374), und zwar kann man die Verbindungen $CrO_2\langle{}^{Cl}_{OH}$ und $CrO_2\langle{}^{Cl}_{Cl}$ erwarten, die sich von der Chromsaure $CrO_2\langle{}^{O-H}_{O-H}$ durch Ersatz einer bzw zweier Hydroxylgruppen durch Chlor ableiten. Die Verbindung $CrO_2\langle{}^{Cl}_{O-H}$ entspricht augenscheinlich der Chlorsulfonsaure (S 374) Gleich dieser hat sie saure Eigenschaften und heißt Chlorchromsaure. Die Verbindung $CrO_2\langle{}^{Cl}_{Cl}$ entspricht dem Thionylchlorid und heißt Chromylchlorid, da man in ihr das zweiwertige Radikal Chromyl CrO_2 annehmen kann

Versuch 507. Zur Darstellung des Kaliumsalzes der Chlorchromsäure (Kaliumchlorochromat), $KCrO_3Cl$, löst man 50 g pulverisiertes Kaliumdichromat unter Erwarmen in einer Mischung von 50 ccm konzentrierter Salzsaure mit 50 ccm Wasser Die Lösung wird heiß in eine Krystallisationsschale filtriert Damit der Trichter nicht durch die sich sogleich ausscheidenden Kaliumchlorochromatkrystalle verstopft wird, schneidet man das Abflußrohr ab Das Salz krystallisiert in prachtvollen, großen roten Krystallnadeln, die an der Saugpumpe von der Mutterlauge befreit und auf einem Tonteller getrocknet werden

$$K_2Cr_2O_7 + 2\,HCl = 2\,KCrO_3Cl + H_2O$$

Versuch 508. Auch das Chromylchlorid ist nicht schwer zu erhalten 50 g Kaliumchromat werden mit 30 g Kochsalz in einem hessischen Tiegel zusammengeschmolzen Den gelben Schmelzkuchen zerschlagt man in grobe Stucke, bringt sie in eine Retorte und ubergießt sie mit 50 ccm konzentrierter Schwefelsaure Dann setzt man einen Kuhler an und erhitzt unter dem Abzug Bald verdichten sich in dem Kuhlerrohr braune Tropfen von Chromylchlorid die in einer Einschmelz-

flasche aufgefangen und aufbewahrt werden, da das Chromylchlorid sehr flüchtig ist

$$2\,NaCl + K_2CrO_4 + 2\,H_2SO_4 = CrO_2Cl_2 + Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 2\,H_2O$$ —

Die Flüchtigkeit dieser Verbindung ist wichtig für die analytische Chemie. Da nämlich nur durch die Einwirkung von Chlor eine flüchtige Chromverbindung entsteht, muß in allen Fällen, in denen man bei der Destillation der untersuchten Substanz mit Chromsalz im Destillat Chrom nachweisen kann, Chlor vorhanden gewesen sein. Man kann z. B. bequem Chlor neben Jod und Brom nachweisen, da diese beiden keine flüchtigen Chromverbindungen geben.

Versuch 509. Eine Kaliumchromatlösung wird mit Schwefelsäure versetzt. Die Farbe schlägt von gelb in orange um, da das Chromat-Ion CrO_4'' in das Dichromat-Ion Cr_2O_7'' umgewandelt wird.

$$2\,CrO_4'' + 2\,H^{\cdot} = Cr_2O_7'' + H_2O$$

Da alle Dichromate in wäßriger Lösung sehr stark in Monochromate und Chromsäureanhydrid (das natürlich mit überschüssigem Wasser sofort Chromsäure bildet) gespalten sind, geben die Dichromate genau die gleichen Reaktionen wie Chromate.

$$K_2Cr_2O_7 = K_2CrO_4 + CrO_3$$

Versuch 510. Sehr merkwürdig ist die Einwirkung der Chromate und Dichromate auf gewisse organische Substanzen wie Leim oder Gelatine. Man bereitet sich eine ziemlich starke Lösung von Gelatine in Wasser und färbt sie mit Ruß schwarz. Dann bestreicht man mit dieser Mischung einen Bogen ungeleimtes Papier oder eine mattgeschliffene Glasplatte, bis man eine gleichmäßige Schicht erzielt hat. Nachdem die Platte trocken ist, badet man sie bei gelbem Lampenlicht in einer Lösung von 3 g Kaliumdichromat in 100 ccm Wasser, der man 1 ccm Ammoniak zugesetzt hat, wodurch die sogenannte „Chromgelatine" entsteht. Nach 2—3 Minuten nimmt man die Platte aus dem Bad und läßt im Dunkeln trocknen. Dann schneidet man aus undurchsichtigem schwarzem Papier ein einfaches Muster aus, bedeckt die Platte mit der Schablone und setzt sie 20 Minuten lang dem Sonnenlicht aus. Wenn man sie jetzt in 30—40° warmes Wasser bringt, löst sich die Gelatine an den unbelichteten Stellen auf, während sie an den belichteten unlöslich geworden ist. Man erhält also ein schwarzes Bild des Schablonenausschnitts auf dem weißen Papiergrund. Dies ist das Prinzip des photographischen Kohle- und Gummidrucks.

Versuch 511. Man säuert in einem Reagenzglas etwas stark verdünnte Kaliumdichromatlösung mit Schwefelsäure an und gibt 1 bis 2 ccm Schwefeläther zu. Der Äther schwimmt in Form eines Rings auf der Chromatlösung. Nun versetzt man mit etwas Wasserstoffsuperoxyd

und schüttelt sofort kräftig um. Wenn sich die Flüssigkeiten wieder getrennt haben, findet man den Ätherring prachtvoll dunkelblau gefärbt, während die Chromatlösung farblos geworden ist. Die Blaufärbung rührt von der in Äther löslichen Überchromsäure H_3CrO_8 her:

$$CrO_3 + 7\,H_2O_2 = 2\,H_3CrO_7 + 4\,H_2O$$ —

Es folgt nun noch die Beschreibung zweier etwas schwieriger, dafür aber auch sehr schöner Versuche.

Versuch 512. Zur Darstellung von wasserfreiem Chromichlorid, $CrCl_3$, wird ein Gemisch von Chromioxyd und Kohle im Chlorstrom erhitzt, wobei das Chlorid sublimiert. Man benutzt den zu Versuch 438 gebrauchten Apparat mit der einzigen Abänderung, daß man das Rohr, anstatt mit Aluminium, mit einem innigen Gemisch von 5 Teilen Chromioxyd und 1 Teil Holzkohlenpulver füllt. Die Substanzen müssen in der Reibschale zusammengerieben werden. Das Chromichlorid sublimiert in wundervoll gefärbten, rotvioletten Krystallblättchen, die sich ähnlich wie Borsäurekrystalle fettig anfühlen. (Über die Löslichkeit des Chromichlorids in Wasser vgl. S. 210.)

$$Cr_2O_3 + 3\,C + 3\,Cl_2 = 2\,CrCl_3 + 3\,CO$$

Versuch 513. 120 ccm Wasserstoffsuperoxyd (15 %) werden in einer Kochflasche mit einer Auflösung von 5 g Kaliumhydroxyd in 10 ccm Wasser versetzt. Man schwenkt einige Male um und stellt dann die Flasche in eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz, wo ihr Inhalt bald zu einem halbflüssigen Brei gefriert. Nun fügt man 10 g aufs feinste gepulvertes Kaliumchromat zu und stellt die Kochflasche in reines Eis. Da dessen Temperatur höher ist als die der Eis-Kochsalzmischung, taut der Inhalt der Kochflasche im Verlauf einiger Stunden wieder auf. Während des Auftauens kann man noch einmal 2—3 ccm 30 proz. Wasserstoffsuperoxyd zusetzen. Wenn der Brei vollkommen flüssig geworden ist, wird man einen aus dunkelbraunen Krystallen bestehenden Bodensatz vorfinden. Man filtriert den Niederschlag an der Saugpumpe ab und wäscht die Krystalle rasch mit sehr wenig Wasser, dann mit Alkohol und schließlich mit Äther, worauf sie sofort trocknen. Sie bestehen aus Kaliumperchromat, K_3CrO_8, dem Kaliumsalz der Überchromsäure. Wenn man sie gut verschlossen aufhebt, sind sie haltbar. Im etwas angesäuerten Wasser sind sie mit blauer Farbe löslich, da dann Überchromsäure (Versuch 511) freigemacht wird.

$$2\,K_2CrO_4 + 2\,KOH + 7\,H_2O_2 = 2\,K_3CrO_8 + 8\,H_2O$$

Uran, Wolfram und Molybdän

Versuche mit Verbindungen dieser Elemente sind wegen des durch ihre Seltenheit bedingten hohen Preises für uns nicht ausführbar. Die für den Chemiker wichtigste Molybdänverbindung lernten wir bereits im Versuch 258 kennen.

Versuche zum sechzehnten Vortrag.

(S. 215 bis S. 232.)

Zinn

Versuch 514. Eine Lösung von Stannochlorid, $SnCl_2$, versetzt man mit Natronlauge. Es fällt weißes Stannohydroxyd, $Sn(OH)_2$, aus, das sich im Überschuß des Fällungsmittels zu Stannit löst.

$$\text{I.}\quad SnCl_2 + 2\,NaOH = Sn(OH)_2 + 2\,NaCl$$
$$\text{II.}\quad \underbrace{2H^{\cdot} + SnO_2''}_{Sn(OH)_2} + 2NaOH = Na_2SnO_2 + 2H_2O$$

Eine Lösung von Stannohydroxyd in Natronlauge wirkt stark reduzierend, da das Stannit das Bestreben hat, unter Aufnahme von Sauerstoff in Stannat überzugehen.

$$2\,Na_2SnO_2 + O_2 = 2\,Na_2SnO_3$$

(Vgl. Vers. 304.)

Versuch 515. Man koche eine Lösung von Natriumstannit längere Zeit. Es fällt ein schwarzer Niederschlag aus, der aus fein verteiltem metallischen Zinn besteht.

$$2\,Na_2SnO_2 + H_2O = Na_2SnO_3 + 2\,NaOH + Sn$$

Wenn man den Niederschlag abfiltriert, auswäscht, trocknet und an der Luft erwärmt, verglimmt er zu Stannioxyd, SnO_2. Es ist möglich, daß in dem Niederschlag außer Zinn auch noch Stannooxyd, SnO, enthalten ist.

Versuch 516. Eine Stange Zinn wird mit einem Ende in einen Schraubstock gespannt und kräftig gebogen. Man wird ein eigentümliches Geräusch, das „Zinngeschrei" hören, das von der gegenseitigen Reibung der kleinen Zinnkryställchen herrührt.

Versuch 517. Man übergieße einige Stanniolschnitzel mit verdünnter Kalilauge und erwärme. Das Metall wird gelöst (wie bei seinem amphoteren Charakter nicht anders zu erwarten war).

$$Sn + 2\,KOH + H_2O = K_2SnO_3 + 2\,H_2$$

Versuch 518. Stanniolschnitzel werden in verdünnter Salzsäure gelöst. Die Flüssigkeit enthält Stannochlorid, $SnCl_2$.

$$Sn + 2\,HCl = SnCl_2 + H_2$$

Nun leitet man in die Lösung Schwefelwasserstoff ein. Es fällt braunes Stannosulfid, SnS, aus.

Versuch 519. Der im vorigen Versuch erhaltene Niederschlag von Stannosulfid wird mit gelbem Schwefelammonium übergossen. Er

wird als **A m m o n i u m s u l f o s t a n n a t** (Ammoniumthiostannat) gelöst (vgl Vers. 278):

$$SnS + (NH_4)_2S_2 = (NH_4)_2SnS_3$$

Versuch 520. Eine Ammoniumsulfostannatlösung wird mit verdunnter Salzsaure angesauert Es fallt gelbes Stannisulfid, SnS_2, aus

$$(NH_4)_2SnS_3 + 2\,HCl = SnS_2 + H_2S + 2\,NH_4Cl$$
$$SnS_3'' + 2\,H = SnS_2 + H_2S$$

Versuch 521. Man erwarme in einer Abdampfschale unter dem Abzug Zinn mit mittelstarker Salpetersaure Das Metall verwandelt sich in Zinnsaure, H_4SnO_4, die jedoch unter Austritt von Wasser sofort in die bestandige normale Zinnsaure, H_2SnO_3, und endlich in die in Sauren vollkommen unlösliche Metazinnsaure übergeht (vgl S 217).

Über das Verhalten der Metazinnsaure zu Phosphorsaure sowie die Einwirkung alkalischer Stannochloridlösung auf Wismutsalze, vergleiche die Versuche 259 und 304

B l e i.

Versuch 522. Einige Bleistückchen werden in einem eisernen Löffel geschmolzen Die glanzende Oberflache des flüssigen Metalls bedeckt sich bald mit einer grauen Haut von verschiedenen Oxyden Blei ist also kein edles Metall

Versuch 523. Man erwarme unter dem Abzug Blei mit maßig starker Salpetersaure Das Metall wird zu Bleinitrat gelöst

$$Pb + 2\,HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + H_2$$

Versuch 524. Eine Bleinitratlösung versetze man mit einer ziemlich starken Auflösung von Weinsaure Man erhalt einen weißen Niederschlag von weinsaurem Blei, den man abfiltriert, auswascht und trocknet Dann bringt man ihn in ein Reagenzglas und erwarmt Das Pulver farbt sich schwarz, weil metallisches Blei und Kohlenstoff in feinster Verteilung ausgeschieden werden Man streut das schwarze Gemisch noch warm auf eine Porzellanschale Infolge seiner feinen Verteilung oxydiert es sich so lebhaft, daß es pyrophorisch wird und zu Bleioxyd und Kohlendioxyd verglimmt

Versuch 525. Metallisches Blei wird mit maßig starker Schwefelsaure erwarmt Es lost sich nicht, sondern bedeckt sich mit einer weißen Schicht von Bleisulfat, $PbSO_4$

Versuch 526 Etwas Bleinitratlösung wird vorsichtig mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsaure versetzt Es fallt weißes Bleisulfat (Plumbosulfat) aus, da diese Verbindung in verdunnten Sauren unlöslich ist

$$Pb\;\; + SO_4'' = PbSO_4$$

Versuch 527. Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure zu einer Bleinitratlösung fällt weißes Plumbochlorid, $PbCl_2$, aus

$$Pb^{\cdot\cdot} + 2\,Cl' = PbCl_2$$

Man filtriert den Niederschlag ab, übergießt ihn in einem Becherglas mit 20—30 ccm Wasser und erhitzt 5 Minuten lang zum Sieden. Darauf filtriert man — am besten in ein großes Reagenzglas — ab und läßt erkalten. Man erhält dann das Bleichlorid krystallisiert in wunderschönen seidenglänzenden, bis 2 cm langen Krystallnadeln.

Versuch 528. Der vorige Versuch wird wiederholt, nur nimmt man anstatt Salzsäure Jodkaliumlösung. Es fällt gelbes Bleijodid aus, das nach dem Aufkochen mit Wasser und Abfiltrieren prachtvoll goldglänzende Krystallschuppen liefert.

Versuch 529. Eine Bleisalzlösung wird mit einer Natriumcarbonatlösung versetzt. Es fällt Plumbocarbonat, $PbCO_3$, als weißer Niederschlag („Bleiweiß") aus.

Versuch 530. Etwas feuchtes Bleiweiß wird in eine kleine, mit Gaszu- und Ableitungsrohr versehene Kochflasche gebracht und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Infolge der Bildung von Bleisulfid wird das Bleiweiß allmählich dunkelbraun. Dies ist der Grund, warum Bilder, bei denen Bleiweiß benutzt ist, mit der Zeit „nachdunkeln", denn die Luft enthält stets Spuren von Schwefelwasserstoff.

$$PbCO_3 + H_2S = PbS + CO_2 + H_2O$$

(Vgl. Vers. 66.)

Das schwarze Bleisulfid läßt sich natürlich auch durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Bleisalzlösung erhalten.

Versuch 531. 5 g Bleinitrat werden fein pulverisiert und in einer Abdampfschale unter dem Abzuge erhitzt. Es entwickeln sich große Mengen von Stickstoffdioxyd, und es bleibt reines Plumbooxyd, die „Bleiglätte" des Handels, zurück. (Vgl. S. 53.)

Versuch 532. Um das zu dem Plumbooxyd gehörige Plumbohydroxyd zu erhalten, versetzt man eine Plumbosalzlösung mit Natronlauge. Es fällt weißes Plumbohydroxyd, $Pb(OH)_2$, aus, das sich in überschüssiger Lauge zu Plumbit löst.

$$Pb(OH)_2 + 2\,NaOH = Na_2PbO_2 + 2\,H_2O$$

Versuch 533. Plumbooxyd wird in einem Porzellantiegel unter zeitweiligem Umrühren auf dunkle Rotglut (300—400°) erhitzt. Das Pulver nimmt eine dunklere Farbe an, die bei dem Erkalten in mehr oder weniger ausgesprochenes Rot übergeht. Das Bleioxyd hat sich zu

„Mennige“, Pb_3O_4, oxydiert. Ein Zusatz von etwas Kaliumchlorat beschleunigt die Reaktion.

$$6\,PbO + O_2 = 2\,Pb_3O_4$$

Versuch 534. Etwas Mennige wird im Reagenzglas mit verdünnter Salpetersäure erwärmt. Die Verbindung färbt sich braun, und die Lösung enthält Plumbonitrat. Der braune Rückstand besteht aus Plumbioxyd (Bleisuperoxyd), PbO_2. — Dieses Verhalten spricht sehr zugunsten der Annahme, daß die Mennige kein Mischoxyd, sondern das Bleisalz der vierbasischen normalen Bleisäure H_4PbO_4, also Pb_2PbO_4 ist (vgl. S. 220). Danach fände die durchaus normale Umsetzung statt:

$$Pb_2PbO_4 + 4\,HNO_3 = 2\,Pb(NO_3)_2 + H_4PbO_4$$

Das heißt: aus Bleiplumbat und Salpetersäure entsteht Bleinitrat und Bleisäure, die sofort in ihr Anhydrid und Wasser zerfallt, da sie frei nicht beständig ist:

$$H_4PbO_4 = PbO_2 + 2\,H_2O$$

In eine Gleichung zusammengefaßt, gäbe das:

$$\underbrace{Pb_3O_4}_{Pb_2PbO_4} + 4\,HNO_3 = 2\,Pb(NO_3)_2 + PbO_2 + 2\,H_2O,$$

und dieses Resultat stimmt mit den Ergebnissen des Versuchs durchaus überein.

Versuch 535. Blei löst sich leicht in Essigsäure und bildet mit ihr das essigsaure Blei (Bleiacetat, Bleizucker). 10 g Bleizucker werden in 50 ccm Wasser gelöst. (Falls die Lösung sich trüben sollte, genügen 2 Tropfen Essigsäure zur Klärung.) Dann gibt man 7 g pulverisierte Bleiglätte zu und kocht so lange, bis der größte Teil des Bleioxyds gelöst ist, worauf man filtriert. Das farblose Filtrat enthält ein basisches Bleiacetat und ist der zu Umschlägen viel benutzte Bleiessig, das „Extractum Saturni“ [1]) oder „Liquor plumbi subacetici“ der Apotheken. Die Flüssigkeit trübt sich an der Luft, da durch die Einwirkung das Kohlendioxyds ein Teil des Bleis als Carbonat ausgefällt wird, und normales Acetat zurückbleibt. Dieses kann durch Behandeln mit Bleioxyd wieder in basisches Acetat übergeführt werden, worauf sich mit Kohlendioxyd wieder Carbonat ausfallen läßt usw. Hierauf beruht eine Methode der Bleiweißfabrikation. —

Bleiessig, mit Wasser und Alkohol gemischt, ist das in der Medizin ebenfalls viel gebrauchte „Goulardsche Bleiwasser“.

Versuch 536. Reines Bleisuperoxyd gewinnt man durch Oxydation von Bleizucker mit Chlorkalk:

$$\underbrace{Pb(C_2H_3O_2)_2}_{\text{Bleiacetat}} + CaOCl_2 + H_2O = PbO_2 + 2\,\underbrace{HC_2H_3O_2}_{\text{Essigsäure}} + CaCl_2$$

[1]) „Saturnus“, alchymistische Bezeichnung für Blei.

In einer großen Abdampfschale werden 25 g essigsaures Blei in 100 ccm Wasser gelöst. Dann verreibt man in einer Reibschale 50 g käuflichen, frischen Chlorkalk mit 50 ccm Wasser, verdünnt danach mit weiteren 75 ccm Wasser und filtriert die Lösung durch ein Faltenfilter in die Abdampfschale. Nun erhitzt man unter fortgesetztem Umrühren so lange zum Sieden, als die Lösung noch nach Essigsäure riecht. Man gießt dann das ganze Gemisch in ein großes Becherglas und läßt das gebildete Bleisuperoxyd absitzen. Die darüber stehende klare Flüssigkeit gießt man ab, füllt mit heißem Wasser auf, rührt um, gießt ab, füllt wieder mit heißem Wasser auf und wiederholt dieses Auswaschen so lange, bis das Waschwasser bei einer Prüfung mit Silbernitrat keine Reaktion auf Cl′ mehr gibt. Dann läßt man auf einem Filter abtropfen und trocknet das Bleisuperoxyd durch gelindes Erwärmen in der Abdampfschale.

Lösungsdruck

Auf dem Lösungsdruck beruht die Ausscheidung gewisser Metalle aus Lösungen ihrer Salze bei Gegenwart eines zweiten Metalls von größerem Lösungsdruck. Wir geben die hierher gehörenden Versuche zusammen an, anstatt sie einzeln bei den betreffenden Metallen zu erwähnen.

Die Darstellung des „Bleibaums", die auf der Reaktion Pb + Zn = Zn + Pb beruht, ist bereits in Versuch 33 beschrieben worden.

Versuch 537. Man bereite eine verdünnte Kupfersulfatlösung und stelle einen eisernen Nagel oder eine alte Messerklinge hinein. Es schlägt sich sofort eine rötliche Kupferschicht auf dem Eisen nieder, während eine äquivalente Menge Eisen in Lösung geht. (Sehr empfindliche Reaktion auf Kupfer!)

$$Cu + Fe = Fe + Cu$$

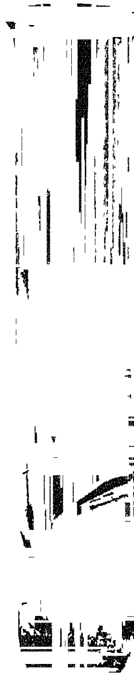


Fig. 215. Silberbaum.

In einigen Bergwerken finden sich kupfersulfathaltige Gewässer („Zementwasser"), aus denen man durch Einlegen von Eisenabfällen das Kupfer gewinnt.

Versuch 538. In einem Reagenzglas übergießt man etwas Quecksilber mit Silbernitratlösung und läßt einen Tag ohne Erschütterung stehen. Das Silber scheidet sich in schönen, aus dem Quecksilber herauswachsenden Krystallnadeln ab (Fig. 215.).

$$Ag + Hg = Hg + Ag$$

Versuche dieser Art lassen sich noch viele anstellen, und es mag dem Geschick der Leser uberlassen bleiben, sich unter Benutzung der elektrischen Spannungsreihe (S 224) neue auszudenken.

Kupfer

Versuch 539. Man erhitze ein in der Zange gehaltenes Stück Kupferblech mit dem Bunsenbrenner Das Metall lauft an und uberzieht sich mit einer dunklen Oxydschicht, die aus Cupro- und Cuprioxyd besteht

Versuch 540. Eine verdunnte Kupfersulfatlösung wird im Reagenzglas mit $\frac{1}{4}$—$\frac{1}{3}$ ihres Volumens Traubenzuckerlösung gemischt Dann setzt man so viel Kali- oder Natronlauge zu, bis die Flussigkeit stark alkalisch reagiert Wenn genugend Traubenzucker vorhanden ist, löst sich der zunachst entstehende Niederschlag von Cuprihydroxyd in uberschussiger Lauge wieder auf Nun erhitzt man zum Sieden Es scheidet sich rotes Cuprooxyd (Kupferoxydul), Cu_2O, aus, das man abfiltriert Diese Reaktion wird zum Nachweis des Zuckers im Urin Zuckerkranker benutzt Gewöhnlicher Rohrzucker hat keine reduzierende Wirkung

Versuch 541. Man erhitzt Cuprooxyd stark in einem Porzellantiegel Es oxydiert sich und geht nach einiger Zeit in schwarzes Cuprioxyd, CuO, über

Versuch 542. Man übergießt in einem Reagenzglas etwas Cuprooxyd mit verdunnter Salzsaure, schüttelt ab und zu um und laßt bei gelinder Warme einige Stunden stehen Es hat sich dann ein Teil des Oxydes zu Cuprochlorid, CuCl [1]), gelöst Die Lösung hat die Fahigkeit, Kohlenoxyd zu absorbieren Man gibt etwas Natronlauge zu. Es fallt gelbliches Cuprohydroxyd, CuOH, aus

Versuch 543. Cuprooxyd wird in verdunnter Schwefelsaure gelöst Auf Zusatz von Natronlauge fallt blaues Cuprihydroxyd, $Cu(OH)_2$, aus. Es hat sich also beim Lösen in Schwefelsaure Cuprisalz gebildet (Unterschied von der Wirkung der Salzsaure)

$$\begin{aligned} Cu_2O + H_2SO_4 &= CuSO_4 + Cu + H_2O \\ 2\,Cu &= Cu + Cu \end{aligned}$$

Versuch 544. 42 g Cuprichloridkrystalle und 35 g mit sehr verdunnter Natronlauge 2 Minuten gekochte und dann mit Wasser gut abgespülte Kupferspane werden in einer Kochflasche mit 100 ccm heißem Wasser ubergossen Dann gibt man 100 ccm konzentrierte

[1]) Die Molekule der Cuprohalogenverbindungen sind, wie ihre Dampfdichte ergibt, aus 2 Einzelmolekulen zusammengesetzt Man mußte also genau Cu_2Cl_2, Cu_2J_2 usw schreiben

Salzsaure zu und erhitzt so lange zum Sieden, bis die dunkle Flussigkeit farblos geworden ist Um keine zu großen Verluste durch Verdampfen zu erleiden, kann man einen Ruckflußkuhler aufsetzen (Fig 216)

Dann gießt man die klare Losung in einen mit kaltem, destilliertem Wasser gefullten Zylinder Es fallt sofort ein weißer Niederschlag von Cuprochlorid aus, der rasch an der Saugpumpe abfiltriert und mit Alkohol und Ather gewaschen wird Man kann das Chlorid dann im luftleer gepumpten Exsikkator uber Schwefelsaure trocknen, aber selbst dann ist es nicht sehr haltbar, sondern farbt sich bald grun infolge der Bildung basischen Salzes

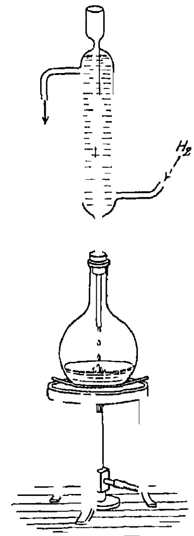


Fig 216
Darstellung von Cuprochlorid

Versuch 545 Eine Cuprisulfatlosung wird mit Jodkaliumlosung versetzt Es entsteht ein schmutzigweißer Niederschlag von Cuprojodid, wahrend die Flussigkeit infolge ausgeschiedenen Jods braun wird

$$2\,CuSO_4 + 4\,KJ = 2\,K_2SO_4 + 2\,CuJ + J_2$$

Man wiederhole den Versuch, setze aber vor dem Zufugen von Jodkalium etwas schweflige Saure zu Die Flussigkeit bleibt jetzt klar, da das freiwerdende Jod sofort in Jodwasserstoff verwandelt wird

$$H_2SO_3 + J_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2\,HJ$$

Versuch 546 Eine Kupfersulfatlosung wird mit Ammoniak versetzt Es fallt ein blaues Gemisch basischer Salze aus, z B

$$2\,CuSO_4 + 2\,NH_4OH = Cu_2(OH)_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4,$$

das sich im Überschuß von Ammoniak mit tiefblauer Farbe zu komplexen Salzen lost

$$Cu_2(OH)_2SO_4 + 12\,NH_4OH = [Cu(NH_3)_6](OH)_2 + [Cu(NH_3)_6]SO_4 + 12\,H_2O$$

Das komplexe Kat-Ion $[Cu(NH_3)_6]$ hat die schone kornblumenblaue Farbe

Versuch 547 15 g Kupfersulfat werden in moglichst wenig heißem Wasser gelost Man laßt dann kalt werden und filtriert von Krystallen, die sich etwa ausgeschieden haben ab Diese kalt gesattigte Kupfersulfatlosung wird in einem großen Becherglas mit so viel starkem Ammoniak versetzt daß der Niederschlag basischer Salze gerade eben wieder gelost wird Dann uberschichtet man die Flussigkeit mit einer

Mischung aus gleichen Teilen Alkohol (96 proz) und Wasser, so daß der Alkohol 1—2 cm hoch über der blauen Kupferlosung steht. Das Überschichten geschieht auf die Weise, daß man den Alkohol an einem Glasstab ganz langsam an der Wand des Becherglases hinunterlaufen laßt. Nach ein- bis zweitatigem Stehen, bei dem jede Erschutterung zu ververmeiden ist, findet man den Boden des Becherglases mit schönen, blauschwarz schillernden Krystallnadeln von Kupfer-Ammoniumsulfat, $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, bedeckt. Die aus Kupfer und Ammoniak bestehenden Komplex-Ionen sind sich in ihren Eigenschaften alle sehr ahnlich und unterscheiden sich nur durch den wechselnden Gehalt an Ammoniak $Cu(NH_3)_6]$, $Cu(NH_3)_4]$ usw Der Alkohol, den wir zur Darstellung unseres Praparates gebrauchten, hatte lediglich die Aufgabe, durch seine wasserentziehende Wirkung die Krystallisation zu beschleunigen

Versuch 548 Mit den Alkalisulfaten bildet Kupfersulfat Doppelsalze. — 50 g Kupfersulfat werden in möglichst wenig (30—35 ccm) siedendem Wasser gelöst Man filtriert die Lösung in eine Abdampfschale, in der sich eine heiß gesattigte Lösung von Kaliumsulfat befindet, erhitzt wieder zum Sieden und laßt auskrystallisieren Die blaßblauen Krystalle werden von der Mutterlauge, aus der man bei nochmaligem Eindampfen eine zweite Krystallisation gewinnen kann, durch Filtration getrennt und zwischen Filtrierpapier getrocknet Nötigenfalls kann man sie aus heißem Wasser umkrystallisieren Das Kupfer-Kaliumsulfat hat die Zusammensetzung (K_2SO_4 $CuSO_4 + 6\,H_2O$)

Versuch 549. Durch Lösen von Kupfer oder Kupferoxyd in Salpetersaure (im Abzug!) erhalt man eine blaue Flussigkeit, die Cuprinitrat, $Cu(NO_3)_2$, enthalt Man kann das Salz durch Überschichten mit Alkohol in fester Form gewinnen Es bildet blaue Krystalle, die beim Erhitzen unter heftiger Reaktion zerfallen

Versuch 550 Man falle eine Kupfersulfatlösung mit Natronlauge und erwarme Das blaue Cuprihydroxyd farbt sich bald schwarz und geht unter Wasserabgabe in Cuprioxyd uber

$$Cu(OH)_2 = CuO + H_2O$$

Versuch 551. Eine Kupfersulfatlösung wird mit Natriumcarbonatlösung versetzt Es fallt ein blaulichgruner Niederschlag von basischem Kupfercarbonat, $Cu_2(OH)_2CO_3$, aus Grune Schichten basischen Kupfercarbonats bilden sich leicht an kupferhaltigen Gegenstanden, die der Luft ausgesetzt sind (Gas- und Wasserhahne aus Messing usw) Diese Anfluge werden falschlich als Grünspan bezeichnet Echter Grunspan ist basisch essigsaures Kupfer

Versuch 552. In eine Kupfersulfatlösung wird Schwefelwasserstoff eingeleitet. Es fällt schwarzes Cuprisulfid, CuS, aus. Aus neutralen oder schwach sauren Flüssigkeiten gefällt, bildet es leicht schwarze, kolloidale Lösungen, aus denen es auf Zusatz von etwas konzentrierter Salzsäure ausfällt. Beim Erhitzen geht Cuprisulfid in Cuprosulfid, Cu_2S, über.

Versuch 553. Zu einer Kupfersulfatlösung bringt man wenige Tropfen Ferrocyankalium. Es entsteht ein brauner Niederschlag von F e r r o c y a n k u p f e r , $Cu_2Fe(CN_6)$, diese Verbindung ist deshalb interessant, weil sie in dünnen Schichten als „halbdurchlässige Membran" (siehe S. 130) wirkt.

Versuch 554. In eine mäßig starke Kupfervitriollösung wirft man einen Kristall von gelbem Blutlaugensalz. Der Kristall überzieht sich mit einer Haut von Ferrocyankupfer, die nur für Wasser, aber nicht für das Cupri-Ion Cu·· oder für das Ferrocyanwasserstoffsäure-Ion $Fe(CN)_6''''$ durchlässig ist. Es entsteht also im Innern dieser künstlichen „Zelle" eine konzentrierte Salzlösung von hohem osmotischem Druck (S. 142), der die Zellwände so ausdehnt, daß ihr Größerwerden deutlich sichtbar wird. So bekommt man einen Begriff von dem Wachsen einer lebenden Zelle im pflanzlichen oder tierischen Organismus. —

Eine sehr merkwürdige Verbindung ist der K u p f e r w a s s e r s t o f f , CuH und CuH_2, der sich bei der Reduktion von Kupfersulfat mit unterphosphorigsaurem Natrium bildet. Cuprohydrid, CuH, ist ein gelbes, höchst unbeständiges Pulver, das schon bei 60° in seine Bestandteile zerfällt. Cuprihydrid, CuH_2, ist braun und etwas beständiger.

Silber

Versuch 555. Ein ½ M-Stück wird gewogen und unter Erwärmen in möglichst wenig verdünnter Salpetersäure gelöst. Dann dampft man unter dem Abzug in einer Abdampfschale zur Trockne. Man erhält ein Gemisch von Silber- und Kupfernitrat, das zur Entfernung des Kupfers so lange im Porzellantiegel erhitzt wird, bis es zu schmelzen beginnt. Dabei zersetzt sich das Cuprinitrat (S. 228), und die Masse färbt sich durch ausgeschiedenes Cuprioxyd schwarz. Nach dem Erkalten löst man in destilliertem Wasser und filtriert. Das Filtrat ist eine reine Silbernitratlösung. Man erwärmt und gibt verdünnte Salzsäure zu, so lange noch Chlorsilber ausfällt. Dann filtriert man das Chlorsilber ab und bringt es, nachdem es mit heißem Wasser mehrfach ausgewaschen ist, in eine große Abdampfschale, wo man es mit 100 ccm verdünnter Natronlauge versetzt. Man erhitzt zum Sieden, wodurch sich braunes Silberoxyd bildet, und gibt eine Lösung von 10 g Traubenzucker in 20 ccm Wasser tropfenweise zu. Das Silberoxyd wird dadurch zu schwarzem Silber reduziert. Eine Probe des Silberniederschlags wird mit

heißem Wasser mehrmals ausgewaschen und dann in reiner Salpetersaure gelöst. Diese Lösung muß klar sein Sollte sie sich infolge Chlorsilberausscheidung truben, so muß man noch etwas Traubenzuckerlösung zugeben und noch einmal zum Sieden erhitzen Wenn die Reduktion vollendet ist, wird der Silberniederschlag abfiltriert, sorgfaltig mit heißem Wasser ausgewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet Dann bringt man das Silberpulver in einen ausgehöhlten Kalkstein (Kreideblock) und schmilzt es mit der Geblaseflamme zu einem Regulus zusammen Man wiegt ihn und bestimmt die Ausbeute (S 435) Deutsche Silbermunzen enthalten 90 % Silber und 10 % Kupfer

Versuch 556. Etwas Chlorsilber wird in einer Porzellanschale mit verdünnter Schwefelsaure übergossen Dann stellt man einen Zinkstab in die Schale und laßt das ganze einige Stunden stehen Nach Ablauf dieser Zeit wird man alles Chlorsilber zu grauschwarzem Silber reduziert finden

$$2\,AgCl + Zn = 2\,Ag + ZnCl_2.$$

Versuch 557. Etwas nach Versuch 555 dargestelltes reines Silber wird unter dem Abzug in verdunnter Salpetersaure gelöst, worauf man bis zum Beginn der Salzhautchenbildung eindampft und auskrystallisieren laßt Man erhalt tafelförmige Krystalle von Silbernitrat

Versuch 558. Eine Silbernitratlösung wird mit verdunnter Salzsaure versetzt Es fallt weißes Chlorsilber aus Nun gebe man einen Überschuß von Ammoniak zu Der Niederschlag löst sich wieder unter Bildung eines komplexen Salzes von der Zusammensetzung $[Ag(NH_3)_3]Cl$

$$AgCl + 3\,NH_4OH = [Ag(NH_3)_3]Cl + 3\,H_2O$$

Auf Zusatz von Salpetersaure wird das komplexe Ion zerstört, und Silberchlorid fallt wieder aus

$$[Ag(NH_3)_3]Cl + 3\,HNO_3 = AgCl + 3\,NH_4NO_3$$
$$[Ag(NH_3)_3] + Cl' + 3\,H = AgCl + 3\,NH_4$$

Versuch 559. Etwas Silbernitratlosung wird auf 2 Reagenzglaser verteilt und in dem einen Glas mit Bromkalium, im andern mit Jodkaliumlösung versetzt Es fallt gelbliches Brom- und Jodsilber aus Außer in der Farbe besteht ein Unterschied vom Chlorsilber auch darin, daß die Neigung zur Komplexsalzbildung mit Ammoniak mit zunehmendem Atomgewicht des elektronegativen Salzbestandteils (Br' bzw. J') abnimmt, Bromsilber ist in Ammoniak nur noch schwach, Jodsilber kaum löslich

Versuch 560. Ein mit einer dunnen Gelatineschicht überzogenes Papier („Einfach-Übertragpapier fur Kohledruck“, in guten photogr Handlungen erhaltlich) wird drei Minuten lang in einer verdunnten Kochsalzlösung gebadet Nach dem Trocknen behandelt man das Papier

bei gedämpftem Tageslicht auf die gleiche Weise mit einer verdünnten Silbernitratlösung, wodurch sich in der Schicht Chlorsilber niederschlägt. Man läßt im Halbdunkel trocknen und belichtet das Papier durch eine Schablone. Es wird an den belichteten Stellen schwarz. Nun bringt man das Bild in eine Auflösung von 10 g Natriumthiosulfat in 100 ccm Wasser. Das unbelichtete Chlorsilber wird gelöst, während das geschwärzte einen unschönen, lehmfarbenen Ton annimmt, der in der Praxis durch einen dünnen Goldniederschlag verbessert wird. Durch dieses „Fixierbad" ist das Bild lichtbeständig geworden, da ja kein unzersetztes Chlorsilber mehr in der Schicht vorhanden ist.

Versuch 561. Eine Silbernitratlösung wird mit Ammoniak versetzt. Es fällt braunes Silberoxyd aus, das sich im Überschuß des Fällungsmittels zu Komplexsalz löst.

$$Ag_2O + 6\,NH_4OH = 2\,[Ag(NH_3)_3]OH + 5\,H_2O$$

Versuch 562. Auf feuchtes Silberoxyd drücke man ein Stück rotes Lackmuspapier. Es wird stark gebläut. Dies ist ein Beweis dafür, daß Silberoxyd in sehr geringem Maß in Wasser löslich ist und *Silberhydroxyd* bildet. Das Silberhydroxyd ist eine sehr starke Base und reagiert sogar mit Kochsalz unter Bildung von Natronlauge.

$$NaCl + AgOH = NaOH + AgCl$$

Bei einer Temperatur von -40^0 kann man es als weißen Niederschlag beim Vermischen von alkoholischer Silbernitratlösung mit alkoholischer Kalilauge erhalten. Oberhalb dieser Temperatur ist es unbeständig und zerfällt sofort in Silberoxyd und Wasser.

Versuch 563. Man tropfe zu einer Silbernitratlösung eine Auflösung von Kaliumcyanid (Vorsicht!). Es fällt weißes *Silbercyanid*, AgCN, aus, das sich im Überschuß von Kaliumcyanid zu Komplexsalz löst.

$$AgCN + KCN = K[Ag(CN)_2]$$

Diese Kaliumsilbercyanidlösung wird viel zur galvanischen Versilberung gebraucht.

Versuch 564. Man leite in eine Silbernitratlösung Schwefelwasserstoff ein. Es fällt schwarzes *Silbersulfid* aus, das in verdünnter Salpetersäure löslich ist. Den gleichen Versuch stelle man mit einer Silber-Ammoniak-Komplexsalzlösung (Vers. 561) an. Es fällt ebenfalls Silbersulfid Ag_2S aus, woraus hervorgeht, daß das komplexe Ion $[Ag(NH_3)_3]$ sehr leicht zerstörbar ist. Das gleiche gilt von anderen komplexen Silber-Ionen wie $[Ag(CN)_2]'$ (Vers. 563) und $[Ag(S_2O_3)_3]''''$ (Vers. 215).

Versuche zum siebzehnten Vortrag.

(S. 232 bis S. 239)

Gold

Versuch 565. Man ubergieße ein Stückchen echtes Blattgold mit einem stecknadelkopfgroßen Tröpfchen Quecksilber Es bildet sich Goldamalgam Nun erhitzt man das Amalgam im Porzellantiegel (im Abzug!) Das Quecksilber verdampft, und Gold bleibt in fest am Porzellan haftender Schicht zurück Dies ist das Prinzip der „Feuervergoldung"

Versuch 566. Blattgold wird mit Königswasser erhitzt Es löst sich langsam auf, und beim Verdampfen der Lösung bleibt eine braune, zerfließliche Krystallmasse, die Aurichlorwasserstoffsaure, $HAuCl_4$, zurück

Versuch 567. Zu 10 ccm einer Lösung von 1 g Aurichlorid in 100 ccm Wasser fuge man wenige Tropfen Ferrosulfat Die Lösung farbt sich dunkel, und es fällt braunes, metallisches Gold in feinster Verteilung aus Die Ferro-Ionen werden zu Ferri-Ionen oxydiert (S 234), indem die Gold-Ionen aus dem Ionenzustand in den molekularen übergehen.

$$AuCl_3 + 3\,FeSO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + FeCl_3 + Au$$
$$Au + 3\,Fe = 3\,Fe + Au$$

Auf diese Weise gewonnenes Goldpulver wird, mit Nelken- oder Lavendelöl zu einem Brei angerieben, in der Porzellanmalerei als „Poliergold" verwandt Die braune Farbe nimmt durch Reiben mit einem „Polierstift" aus Achat Goldglanz an

Versuch 568 Aurichloridlösung wird mit Natronlauge versetzt Es fallt braunes Aurihydroxyd, $Au(OH)_3$, aus, das sich in uberschussiger Lauge zu Natriumaurat, $NaAuO_2$, löst (S 234)

Versuch 569. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Aurichloridlösung erhalt man bei gewöhnlicher Temperatur einen Niederschlag von der Zusammensetzung Au_2S_2.

$$8\,AuCl_3 + 9\,H_2S + 4\,H_2O = 4\,Au_2S_2 + H_2SO_4 + 24\,HCl$$

Erhitzt man dagegen vor Einleiten des Schwefelwasserstoffs, so entsteht ein Niederschlag von metallischem Gold:

$$AuCl_3 + 3\,H_2S + 12\,H_2O = 8\,Au + 3\,H_2SO_4 + 24\,HCl$$

Versuch 570. Man erwarme die im vorigen Versuch erhaltenen Niederschlage mit gelbem Schwefelammonium Sowohl das Sulfid Au_2S_2 als auch metallisches Gold werden zu Sulfauraten gelöst, man kann sie als Aurate auffassen, deren Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist

$$Au_2S_2 + (NH_4)_2S_2 = 2\,NH_4AuS_2$$
$$2\,Au + (NH_4)_2S_4 = 2\,NH_4AuS_2$$

Aus Sulfauratlösungen fällt auf Säurezusatz gelbbraunes Aurisulfid, Au_2S_2, aus. (Vgl. Vers. 520.)

Versuch 571. Zu einer Stannochloridlösung gebe man wenige Tropfen Aurichloridlösung. Man erhält eine purpurrote bis braune Flüssigkeit, die eine kolloidale Goldlösung ist (Cassiusscher Goldpurpur).

$$3\,SnCl_2 + 2\,AuCl_3 = 3\,SnCl_4 + 2\,Au$$
$$3\,Sn \;\; + 2\,Au \;\; = 3\,Sn \;\; + 2\,Au$$

Platin

Versuch 572. Einige Platinblechschnitzel werden mit Königswasser erhitzt. Das Metall löst sich langsam zu einer gelben Flüssigkeit, und man erhält beim Verdampfen eine bräunliche Krystallmasse, die Platinichlorwasserstoffsäure, H_2PtCl_6.

Versuch 573. Eine Lösung von Platinichlorwasserstoffsäure (fälschlich auch Platinchlorid genannt) mit wird Ammoniak versetzt. Man erhält einen gelben, krystallinischen Niederschlag von Ammoniumchloroplatinat, $(NH_4)_2PtCl_6$, diese Verbindung nennt man gewöhnlich „Platinsalmiak".

Versuch 574. Man bringt etwas Platinsalmiak in einen Porzellantiegel und erhitzt kräftig mit dem Bunsenbrenner. Es bleibt eine graue Masse zurück, die aus metallischem Platin besteht (Platinschwamm).

Versuch 575. Man lasse Leuchtgas aus einer spitz ausgezogenen Glasröhre auf Platinschwamm ausströmen. Das Gas entzündet sich, da fein verteiltes Platin (und noch mehr Palladium) die Fähigkeit hat, Wasserstoff auf sich zu verdichten. Dabei wird so viel Wärme frei, daß das Metall glühend wird (Gasselbstzünder). — Vor Erfindung der Streichhölzer hatte man zum Feueranzünden eine Vorrichtung, bei der aus Zink und Schwefelsäure entwickelter Wasserstoff gegen Platinschwamm ausströmte und sich entzündete. (Döbereiners Zündmaschine.)

Versuch 576. Etwas Platinchlorwasserstoffsäure wird im Reagenzglas mit einigen Tropfen Glycerin und dann mit so viel Natronlauge versetzt, daß die Flüssigkeit alkalisch reagiert. Beim Kochen fällt schwarzes Platinmetall in feinster Verteilung aus (Platinschwarz oder Platinmohr). In dieser Form kann das Platin noch stärkere katalytische Wirkungen (S. 71) ausüben und noch größere Gasmengen verdichten als in der Form von Platinschwamm.

Versuch 577. Man bringe etwas Platinschwarz in einen Porzellantiegel und lasse aus einer Pipette einen Tropfen Alkohol auf die Substanz

fallen Man wird einen deutlichen Geruch nach Essig wahrnehmen und manchmal sogar ein Ergluhen des Platins beobachten können Essig ist ein Oxydationsprodukt des Alkohols, und die katalytische Wirkung des Platins besteht darin, die Verbindung des Alkohols mit dem Luftsauerstoff veranlaßt zu haben

Versuch 578. Auf den Prinzipien des vorigen Versuchs beruht die „Davysche Gluhlampe“ Über dem Docht einer gewöhnlichen Spirituslampe wird eine Spirale aus dunnem Platindraht befestigt Man zündet die Lampe an und blast sie, sobald der Draht glüht, wieder aus Da die von dem Docht aufsteigenden Alkoholdampfe an dem heißen Platindraht immer weiter oxydiert werden, bleibt er glühend, und es entwickelt sich wieder der Essiggeruch Der Versuch gelingt am besten, wenn man die Lampe mit einem Gemisch aus gleichen Teilen Alkohol und Äther fullt und sie mit einem Glaszylinder umgibt, um den Platindraht vor Abkuhlung durch Luftzug zu schutzen (Äther ist sehr flüchtig, sein Dampf, mit Luft gemischt, explosiv Man darf in der Nahe offener Atherflaschen nicht mit Flammen hantieren!)

Versuch 579. Platinchlorwasserstoffsaure wird in einer Abdampfschale zur Trockne gedampft (im Abzug!) und der braune Rückstand einige Zeit schwach erhitzt (200—300°) Es entweicht Chlor, und man erhalt einen graugrünen, in Wasser und verdunnter Salpetersaure unlöslichen Ruckstand von Platinochlorid, $PtCl_2$ (Platinchlorür) Das Platinchlorür bildet, ahnlich wie Eisen und Nickel, mit Kohlenoxyd flüchtige Verbindungen —

Leider lassen sich alle die Platinverbindungen, die gerade ein besonderes Interesse bieten, mit den kleinen Mengen von Ausgangsmaterial, die uns bei dem hohen Preis der Platins nur zur Verfügung stehen können, nicht herstellen Es gibt z B eine einfache Vorschrift zur Herstellung des Bariumplatincyanurs (S 237), das wegen seines wundervollen Farbenspiels interessant ist Danach soll man Platinochlorid in eine heiße Cyanbariumlösung (Vorsicht! Sehr giftig!) eintragen Es löst sich darin, und beim Auskrystallisieren erhalt man direkt Bariumplatincyanur

$$PtCl_2 + 2\,Ba(CN)_2 = BaPt(CN)_4 + BaCl_2$$

Zu der Ausführung dieses Versuchs kann aber nicht geraten werden, wenn man nicht erhebliche Mengen von Platinochlorid verarbeiten kann, da er sonst sicher mißlingt Selbst den gunstigen Fall vorausgesetzt, laßt es sich immer noch nicht vermeiden, daß sich das Bariumcyanid (unter Freiwerden von Blausaure!!) in Bariumcarbonat zersetzt, da ja die Luft stets kohlendioxydhaltig ist Ganz ahnlich liegen die Verhaltnisse bei anderen komplizierteren Platinverbindungen wie

Kaliumchloroplatinit (Kaliumplatinchlorür) usw., so daß eine Anleitung zu ihrer Herstellung völlig zwecklos wäre. Versuche mit den übrigen Platinmetallen verbieten sich wegen deren Seltenheit von selbst.

Versuche zum achtzehnten Vortrag.

(S. 240 bis S. 252.)

Versuche mit Radium sind für uns natürlich nicht ausführbar. Immerhin aber können wir uns von der Radioaktivität der Pechblende überzeugen.

Versuch 580. Eine photographische Platte wird lichtdicht in schwarzes Papier verpackt. Dann legt man sie, mit der Schichtseite nach oben, auf einen Tisch, legt einen Schlüssel auf das Papier und bringt ein in ein Stativ geklemmtes Stück Pechblende so an, daß es sich $\frac{1}{2}$ cm über dem Schlüssel befindet. Das Ganze läßt man — je nach der Qualität der Pechblende — mehrere Tage bis Wochen stehen und entwickelt dann die Platte. Sie wird überall geschwärzt sein, nur nicht da, wo der Schlüssel gelegen hat, da die Radiumstrahlen das Metall viel schwerer durchdringen als das Papier. Man erhält also ein weißes Bild des Schlüssels auf schwarzem Grunde (Negativ.) Positivbild siehe Fig. 217.

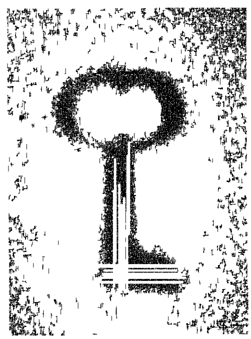


Fig. 217.
Radiographie eines Schlüssels.

Anhang.

Thermochemie.

Wir haben bei vielen Versuchen gesehen, daß fast jede chemische Reaktion von einer mehr oder weniger großen Wärmeentwicklung begleitet ist. Man nennt das die „Wärmetönung“ einer Reaktion und mißt ihre Größe in kleinen Kalorien (S. 25). Als Mengen werden bei der Berechnung stets Grammoleküle (abgekürzt „Mole“) der aufeinander einwirkenden Stoffe angenommen. So besagt die thermochemische Gleichung

$$H_2 + O = H_2O \text{ (gasförmig)} + 58\,750 \text{ cal},$$

daß bei der Vereinigung von einem Mol Wasserstoff (2 g) mit einem Grammatom Sauerstoff (16 g) zu Wasserdampf 58750 kleine Kalorien Wärme frei werden. Es muß bei thermochemischen Gleichungen

natürlich der Aggregatzustand des entstehenden Körpers berücksichtigt werden, da ja jede Änderung des Aggregatzustandes ebenfalls mit Wärmeänderungen verbunden ist. Für *flüssiges* Wasser lautet z. B. die thermochemische Gleichung:

$$H_2 + O = H_2O \text{ (flüssig)} + 68\,400 \text{ cal}$$

Die Wärmetönung (der „kalorische Effekt") ist also jetzt um 9650 cal größer geworden. Diese 9650 Kalorien stecken als „latente Wärme" in den 18 g flüssigem Wasser und werden beim Gefrieren wieder frei, umgekehrt werden sie zum Schmelzen von 18 g Eis verbraucht (S. 25).

Aus dem Satz „9650 cal. werden verbraucht" geht hervor, daß es auch Prozesse gibt, die nicht mit positiver, sondern mit negativer Wärmetönung verlaufen, d. h. bei denen nicht Wärme frei, sondern bei denen Wärme gebunden wird. Solche Vorgänge nennt man „*endothermische*" im Gegensatz zu den mit positiver Wärmetönung verlaufenden „*exothermischen Prozessen*". Nun ist zwar das Schmelzen des Eises ein physikalischer Vorgang, man kennt aber auch eine ganze Reihe *chemischer* endothermischer Prozesse. Vor allem pflegen Zersetzungen endothermisch zu verlaufen, wie denn überhaupt ganz allgemein der Satz gilt: „Die Wärmemenge, die bei der Bildung einer Verbindung *frei wird*, ist zu ihrer Zersetzung *erforderlich*" — ein neuer Beweis für das Gesetz von der Erhaltung der Kraft. Z. B.

$$Hg + O = HgO + 30\,660 \text{ cal},$$

das heißt: bei der Bildung von Quecksilberoxyd werden 30 660 cal. frei. Umgekehrt:

$$HgO = Hg + O - 30\,660 \text{ cal},$$

wenn man Quecksilberoxyd durch Wärme zersetzen will, werden 30 660 cal. verbraucht, die man durch Erhitzen von außen zuführen muß. (Es ist stets zu bedenken, daß es sich bei den thermochemischen Gleichungen um Grammatome bzw. Mole der beteiligten Stoffe handelt.) Aus den beiden Gleichungen geht hervor, daß man den eben erwähnten Satz auch so formulieren kann: „Die Bildungswärme einer Verbindung ist gleich ihrer Zersetzungswärme mit entgegengesetztem Vorzeichen." Dies läßt sich durch einen schönen Versuch zeigen.

Versuch 581. Zwei große Reagenzgläser a und b (Fig. 218) werden mit dreifach durchbohrtem Stopfen verschlossen und durch Glasröhren so miteinander verbunden, daß zwei Waschflaschen entstehen. Die mittlere Bohrung trägt je ein Thermometer. Das Glas a wird zu 1/3 mit starkem Ammoniak, b mit ebensoviel Wasser gefüllt. Dann leitet man in a einen langsamen Luftstrom ein, wodurch bewirkt wird, daß

etwas Ammoniak in a vergast, nach b getrieben und dort wieder gelöst wird. Schon nach kurzer Zeit kann man ein Fallen des Thermometers in a und ein Steigen in b beobachten. Nach dem vorhin erwähnten Gesetz müßte ja eigentlich das Thermometer b um so viel Grade steigen, als a fällt. Daß es das nicht tut, sondern die entstehende positive Wärmemenge größer ist als die negative, kommt daher, daß in a von vornherein bereits gasförmiges Ammoniak vorhanden ist, während b noch kein flüssiges enthält. Die Reaktionswirkung muß also in b stärker sein. — Von dem endothermischen Prozeß der Ammoniakvergasung macht man Gebrauch in der Ammoniak-Eismaschine.

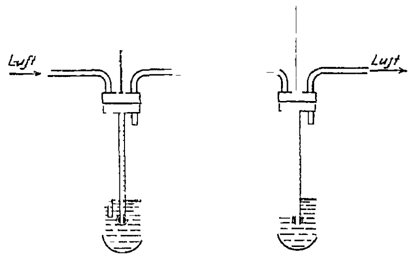


Fig. 218.
Thermische Vorgänge bei Bildung und Zersetzung des Ammoniaks.

Versuch 582. Eine kleine Kochflasche wird mit Schwefeldioxyd gefüllt und durch einen Stopfen verschlossen, dessen Bohrung ein Thermometer trägt. Die Quecksilberkugel des Thermometers ist mit etwas feuchtem Filtrierpapier umwickelt. Die Temperatur steigt in kurzer Zeit auf 50—70°. —

Wenn eine chemische Reaktion nicht auf einmal, sondern in Zwischenstufen verläuft, so ist die Wärmesumme, die bei den Zwischenreaktionen frei wird, gleich dem kalorischen Effekt der Gesamtreaktion (Heßsches Gesetz der konstanten Wärmesummen).

Wir haben z. B. bei der Verbrennung von Kohlenstoff zu Kohlendioxyd die thermochemische Gleichung

$$C + O_2 = CO_2 + 97\,700 \text{ cal}$$

Nun können wir aber unter Anwendung von weniger Sauerstoff den Kohlenstoff zunächst nur zu Kohlenoxyd und dieses dann erst zu Kohlendioxyd verbrennen. Wir haben also die ursprüngliche Reaktion in zwei Zwischenreaktionen zerlegt. Dann muß die Summe der bei beiden Reaktionen freiwerdenden Wärme wieder 97 700 cal betragen, und tatsächlich ist

$$\text{I. } C + O = CO + 29\,300 \text{ cal}$$
$$\text{II. } CO + O = CO_2 + 68\,400 \text{ cal}$$
$$\text{Summe } 97\,700 \text{ cal}$$

Besonders interessant in thermochemischer Hinsicht sind die Reaktionen, die wir als umkehrbare kennen lernten. Wie wir wissen,

vereinigen sich Sauerstoff und Wasserstoff unter starker Wärmeentwicklung zu Wasser. Oberhalb einer gewissen, etwa bei 1000° liegenden Temperatur kehrt sich die Reaktion um. Der Vorgang wird endothermisch, und Wasser spaltet sich in Wasserstoff und Sauerstoff (Vers. 59). Wir haben also

$$2\,H_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,H_2O$$

Es ist nun klar, daß es eine Temperatur geben muß, bei der jede Änderung ein Umschlagen in eine andere Pfeilrichtung bewirken würde. In unserem Fall würde sie in der Nähe von 1000° liegen. Wird sie erhöht, so findet Zersetzung statt (←), wird sie erniedrigt, erfolgt Vereinigung (→). Bleibt sie aber konstant, so geschieht weder das eine noch das andere, sondern die Stoffe Wasserstoff, Sauerstoff und Wasser befinden sich im „chemischen Gleichgewicht". Betrachten wir nun nur die thermochemischen Vorgänge, die sich in diesem „System" (wie man die an einer Reaktion beteiligten Stoffe zusammenfassend nennt) im Gleichgewichtszustand bei Änderungen der Temperatur abspielen, so machen wir folgende merkwürdige Beobachtung: Jede Wärmezufuhr von außen — also jede Unterstützung eines exothermischen Prozesses — löst gerade den Vorgang aus, der endothermisch verläuft (hier ←), während jede Abkühlung (also Unterstützung eines endothermischen Vorgangs) die exothermische Reaktion (hier: →) zur Folge hat. Mit einem Wort, es geschieht immer gerade das Gegenteil: Erwärmung bewirkt den mit negativer, Abkühlung den mit positiver Wärmetönung verlaufenden Vorgang. Ebenso bewirkt auch bei einem System im Gleichgewichtszustand eine Druckverminderung den mit Volumenvermehrung (also z. B. Gasentwicklung) verbundenen Vorgang und umgekehrt. Diese merkwürdigen Tatsachen finden ihren Ausdruck in dem Gesetz von dem „Widerstand gegen den Zwang" (Le Chatelier): „Jeder Zwang" (d. h. Beeinflussung durch Änderung physikalischer Faktoren wie Temperatur, Druck usw.), der auf ein System im Gleichgewichtszustand ausgeübt wird, löst denjenigen Vorgang aus, der der Wirkung des Zwanges entgegenwirkt" (Widerstand der Rückwirkung gegen die Wirkung). Daraus folgt direkt, daß von einem Salz, dessen Lösung in Wasser mit negativer Wärmetönung erfolgt, bei Temperaturerhöhung mehr in Lösung geht, während umgekehrt ein Salz, bei dessen Auflösung in Wasser Wärme frei wird, bei Temperaturerhöhung ausfällt. (Ein Salz, das sich exothermisch löst, fällt natürlich endothermisch aus, und umgekehrt, s. S. 482.)

Die negative Lösungswärme mancher Stoffe findet praktische Anwendung in den „Kältemischungen". Es folgen zum Schluß einige Rezepte mit Angabe der Temperaturen, die sich mit den einzelnen Mischungen erreichen lassen.

2 Teile Schnee + 1 Teil Kochsalz — 20°

4 Teile Schnee + 5 Teile Calciumchlorid (krystallisiert) — 40°

5 Teile Ammoniumchlorid, 5 Teile Kaliumnitrat, 16 Teile Wasser — 22°

1 Teil Ammoniumnitrat, 8 Teile Natriumsulfat, 1 Teil Wasser — 25°

Tabelle 1.

Symbole und abgerundete Atomgewichte der Elemente

Name	Symbol	Abgerundetes Atomgewicht	Name	Symbol	Abgerundetes Atomgewicht
Aluminium	Al	27	Nickel	Ni	58
Antimon	Sb	120	Niobium	Nb	94
Argon	A	39,5	Osmium	Os	191
Arsen	As	75	Palladium	Pd	106,5
Barium	Ba	137	Phosphor	P	31
Beryllium	Be	9	Platin	Pt	195
Blei	Pb	207	Praseodym	Pr	140
Bor	B	11	Quecksilber	Hg	200
Brom	Br	80	Radium	Ra	225
Cadmium	Cd	112	Rhodium	Rh	104
Cäsium	Cs	133	Rubidium	Rb	85
Calcium	Ca	40	Ruthenium	Ru	104
Cer	Ce	138	Samarium (?)	Sa	150
Chlor	Cl	35,5	Sauerstoff	O	16
Chrom	Cr	52	Scandium	Sc	44
Eisen	Fe	56	Schwefel	S	32
Erbium (?)	Er	166	Selen	Se	79
Europium (?)	Eu	152	Silber	Ag	108
Fluor	F	19	Silicium	Si	28
Gadolinium	Gd	156	Stickstoff	N	14
Gallium	Ga	70	Strontium	Sr	87,5
Germanium	Ge	72,5	Tantal	Ta	182
Gold	Au	197	Tellur	Te	127,5
Helium	He	4	Terbium (?)	Tb	158
Indium	In	115	Thallium	Tl	204
Iridium	Ir	193	Thorium	Th	231
Jod	J	127	Thulium (?)	Tu	171
Kalium	K	39	Titan	Ti	48
Kobalt	Co	59	Uran	U	239
Kohlenstoff	C	12	Vanadium	V	51
Krypton	Kr	82	Wasserstoff	H	1
Kupfer	Cu	63	Wismut	Bi	208
Lanthan	La	139	Wolfram	W	184
Lithium	Li	7	Xenon	X	128
Magnesium	Mg	24	Ytterbium (?)	Yb	173
Mangan	Mn	55	Yttrium (?)	Y	89
Molybdän	Mo	96	Zink	Zn	65
Natrium	Na	23	Zinn	Sn	119
Neodym	Nd	143	Zirkonium	Zr	90
Neon	Ne	20			

Tabelle II.

Spezifische Gewichte von Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure

Chem reine Säuren enthalten in 100 Gewichtsteilen bei einem spez Gew von	% HCl	% HNO_3	% H_2SO_4
1,1	20,01	17,11	14,35
1,15	29,57	24,84	20,91
1,20	39,11	32,36	27,32
1,25	—	39,82	33,43
1,30	—	47,49	39,19
1,35	—	55,79	44,82
1,40	—	65,30	50,11
1,45	—	77,28	55,03
1,50	—	94,09	59,70
1,55	—	—	64,26
1,60	—	—	68,51
1,65	—	—	72,82
1,70	—	—	77,17
1,75	—	—	81,56
1,80	—	—	84,50
1,840	—	—	86,90
			95 60

Tabelle III.

Spezifisches Gewicht von Ammoniaklösungen s S 34

Tabelle IV.

Spezifisches Gewicht von Kali- und Natronlauge

Chem. reine Laugen enthalten in 100 Gewichtsteilen bei einem spez Gew von·	% KOH	% NaOH
1,10	12,0	8,68
1,15	17,5	13,53
1,20	22,4	17,67
1,25	26,8	22,62
1,30	31,8	27,8
1,35	35,1	32,44
1,40	39,0	37,46
1,45	43,3	41,4
1,50	48,2	47,6
1,55	51,0	—
1,60	54,8	—

Tabelle V.[1])

Verzeichnis einiger gebräuchlicher Apparate

Gegenstand	Anzahl	Preis zusammen etwa M
Bechergläser von 30—600 ccm Inhalt, mit oder ohne Ausguß	8	2,20
*Krystallisationsschalen, 8—12 cm Durchmesser, flach, mit Ausguß	2	0,80
Retorten, einfache, von 100 und 250 ccm Inhalt	2	0,60
Retorten tubulierte, von 100 und 250 ccm Inhalt	2	0,85
Glastrichter von 3—12 cm Durchmesser	3	0,70
Standzylinder, gewöhnliche, 20 und 40 cm hoch	2	0,90
Standzylinder mit abgeschliffenem Rand, 20 und 40 cm hoch	2	1,10
*Schmelztiegel aus Porzellan von 3—5 cm Durchmesser	3	0,90
Schmelztiegel aus hessischem Ton von 7—9 cm Höhe	2	0,25
Abdampfschalen aus Porzellan, flach, mit Ausguß, 100—300 ccm Inhalt	5	2,—
Kochflaschen, gewöhnliche, 30—300 ccm Inhalt	8	1,90
Erlenmeyerkolben, gewöhnliche, 30—300 ccm Inh.	8	1,90
Glasröhren in verschiedenen Durchmessern, zum Teil aus schwer schmelzbarem Glas	—	—
Gummischläuche von verschiedenem Durchmesser	—	—
Korke und Gummistopfen	—	—
*Liebigscher Kühler, 40 cm lang	1	1,80
Spiralkühler, 25 cm lang	1	2,50
Bunsenbrenner, einfache	3	3,—
Bunsenbrenner mit Luftregulierung	1	1,50
*Teclubrenner, groß	1	4,50
*Gebläselampe	1	9,—
*Gebläse von Glas, nur zum Blasen	1	5,50
Saugpumpe, einfache	1	1,50
Stative, einfach	3	5,40
*Universalstativ nach Bunsen	1	15,—
Stativklemmen, einfach, groß	1	2,50
Stativklemmen, klein	1	1,50
Stativringe, groß, mittel, klein	3	2,60
*Stativ, kleines, englisches Modell, komplett mit 3 Ringen und Klemme	1	4,50
*Bürette 100 ccm, eingeteilt in $^1/_{10}$ ccm, mit Glashahn	1	4,80
Pipette, 10 ccm Inhalt	1	0,30

[1]) Diese Tabelle soll nur einen ungefähren Anhalt für die Einrichtung eines Laboratoriums geben. Die mit * bezeichneten Gegenstände sind zunächst entbehrlich, können aber bei späteren größeren Versuchen nötig werden. Über weitere Gegenstände und deren Preise orientiert man sich am besten durch den Katalog einer Handlung chemischer Utensilien.

Gegenstand	Anzahl	Preis zusammen etwa M
*Mensuren, von 10 und 100 ccm Inhalt .	2	1,50
*Meßkolben mit eingeschliffenem Stopfen von 500 und 1000 ccm Inhalt .	2	2,75
Dreifuße aus Eisen, 12 cm Durchmesser	2	2,—
*Einschmelzflaschen von 10—30 ccm Inhalt	3	0,60
Drahtnetz aus Eisen, 15 cm im Quadrat	2	0,30
Sandbadschale aus Eisen, 14 cm Durchmesser	1	0,60
*Saugflaschen, 100 ccm Inhalt	1	0,50
*Nutsche, 10 cm Durchmesser (nach Buchner)	1	1,80
Reagenzgläser, Flaschen mit eingeschl. Stopfen mit engem und weitem Hals	12	0,60
*Trockenturm, 20 cm hoch	1	0,95
U-Röhren, einfach	3	1,—
*Exsikkatoren, einfach, mit Einsatz, 12 cm Durchmesser	1	3,90
*Exsikkatoren mit Hahn und Tubus	1	5,70
*Waschflaschen (nach Drechsel), 100 ccm Inhalt	3	4,20
*Kippscher Gasentwicklungsapparat, ½ L Inhalt	1	7,80
*Tropftrichter, mit Hahn, 100 ccm Inhalt	1	1,85
*Thermometer, bis 360°, einfach	1	3,—
Handwage, 200 g Tragkraft	1	4,50
*Tiegelzange, aus Eisen	1	0,80
Tiegelzange, vernickelt	1	2,—

Chemikalien.

Die gebräuchlichen Chemikalien sind stets in jeder größeren Drogerie zu haben. Seltenere bezieht man z. B. von Kahlbaum in Berlin C, Kaiser-Wilhelm-Straße 18, dessen Katalog man sich vorher am besten kommen läßt.

Namenregister.

Sachregister.

32*

Bemerkungen zum Sachregister.

Zur Bezeichnung der Salze ist meist die neuere Nomenklatur gewählt. Man findet also z B schwefelsaures Quecksilberoxydul unter Mercurosulfat, Eisenchlorür unter Ferrochlorid usw

Solche Stoffe, deren ältere Bezeichnungen gebräuchlicher sind, findet man auch unter diesen aufgeführt

Was man nicht direkt findet, suche man unter Schlagworten „Behandlung von Giften" also unter „Giften, Behandlung von", usw

Alle Seitenzahlen, die sich auf den zweiten — praktischen — Teil des Buches beziehen, sind *kursiv* gedruckt